

G Gütthler

1971

Das Gitterschwingungsspektrum von Bleichlorid
Experimentelle Raman- und Ultrarotuntersuchungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

G e r h a r d G ü t t l e r

aus

Teplitz-Schönau

Frankfurt am Main

1971

Inhaltsverzeichnis

I. Zusammenfassung	1
II. Einleitung	2
1. Themenstellung	2
2. Kristallstruktur und optische Eigenschaften	3
III. Theoretische Grundlagen	4
1. Gitter-Schwingungen, Raman- und Ultraschall- effekte	4
2. Auswahlregeln	5
3. Auswahlregeln für Ramanlicht	6
4. Die Ramanstreuung und Raman-Effekt	10
5. Raman- und Schwingungsspektren	11
6. Symmetrieanalyse	12
7. Symmetrieanalyse Raman-Effekte	14
Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main	15
8. Raman-Effekt	16
9. Ultraschall	17
10. Auswertungsverfahren, insbesondere der Raman-Effekt	18
Dekan: Prof. Dr. H. Thomas	19
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Queisser	20
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. J. Treusch	20
Tag der mündlichen Prüfung: 21. 12. 1971	21
1. Test der Schwingungstheorie	22
2. Transversal- und Longitudinalcharakter der Phononen	24
3. Anisotropie	25
IV. Die "soft phonon mode" in PbCl_2	26
1. Experimentelles	26
2. Diskussion	27
Literaturverzeichnis	29
Tabellen	31
Verzeichnis der Abbildungen	36

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Raman-Spektren und "soft phonon mode" von PbCl_2

Verhandl. DPG (VI) 6, 679 (1971)

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
I. Zusammenfassung	1
II. Einleitung	2
1. Themenstellung	2
2. Kristallstruktur und optische Eigenschaften	2
III. Theoretische Grundlagen	4
1. Gitterschwingungen, Raman- und Ultrarot-aktivität	4
2. Auswahlregeln	6
3. Auswahlregeln für Bleichlorid	9
4. Die Schichtstruktur des Bleichlorids	10
5. Durch die Schichtstruktur bedingte Symmetriekorrelationen	13
6. Symmetrieeerniedrigende Effekte	14
IV. Experimentelles	15
1. Orientierung und Präparation der Kristalle	15
2. Ramanmessungen	16
3. Ultrarotmessungen	17
4. Auswertungsverfahren, insbesondere der Reflexionsspektren	18
V. Experimentelle Ergebnisse und ihre Diskussion	20
1. Ramanmessungen	20
2. Ultrarotmessungen	22
3. Test der Schichtstrukturhypothese	23
4. Transversal- und Longitudinalcharakter der Phononen	24
5. Anisotropie	25
VI. Die "soft phonon mode" in Bleichlorid	26
1. Experimentelles	26
2. Diskussion	27
Literaturverzeichnis	29
Tabellen	31
Verzeichnis der Abbildungen	36

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Ramanspektren und "soft phonon mode" von PbCl_2

Verhandl. DPG (VI) 6, 678 (1971)

I. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Raman- und Ultrarotmessungen an Bleichlorid-Einkristallen berichtet. Sämtliche Messungen wurden an orientierten Kristallen unter definierten Polarisationsbedingungen durchgeführt. Bleichlorid kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe D_{2h}^{16}) und besitzt daher Inversionssymmetrie. Dies verbietet gleichzeitige Raman- und Ultrarotaktivität einer Gitterschwingung. Da das Bleichlorid eine Schichtstruktur besitzt, sollten unter der Voraussetzung hinreichend schwacher vibronischer Kopplung zwischen den Schichten gewisse Korrelationen dieser beiden ansonsten komplementären Spektren auftreten. Diese traten experimentell nicht auf; hieraus kann geschlossen werden, daß der Bleichlorid-Kristall keinen Molekülcharakter besitzt. Vielmehr ist offenbar im Einklang mit der Anordnung der Chloratome um die Bleiatome herum auch die vibronische Kopplung nahezu isotrop. Weitere Kriterien für diese Isotropie liefert auch ein Vergleich von in Rechtwinkelanordnung und in Vorwärtsrichtung gemessenen Ramanspektren. Es wird weiter über eine "soft-mode" berichtet; die Temperaturabhängigkeit ihrer Schwingungsenergie stimmt überein mit an anderen Substanzen gewonnenen Ergebnissen. Das Auftreten einer solchen weichen Gitterschwingung kann mit einer bisher noch nicht näher untersuchten Phasenumwandlung bei 695 K in Verbindung gebracht werden.

II. Einleitung

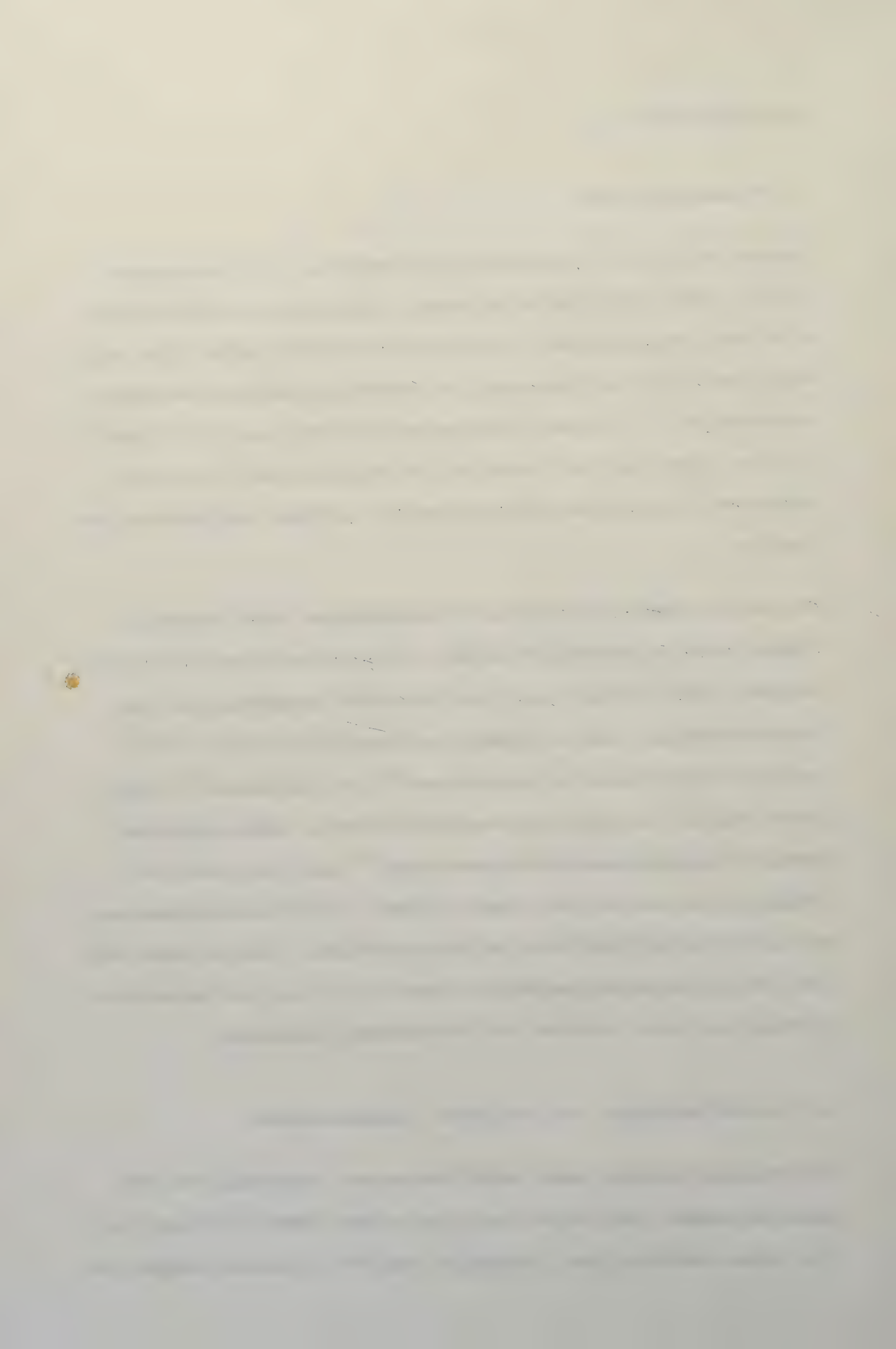
1. Themenstellung

Bleichlorid hat in jüngster Zeit Bedeutung für die wissenschaftliche Photographie erlangt. Insbesondere konzentriert sich das Interesse auf die Substitutionsmöglichkeit für Silberchlorid und auf optische und kernphysikalische Detektoranwendungen. In diesem Zusammenhang befaßte sich R. Clasen¹⁾ mit der Züchtung von Bleichlorid-Einkristallen. Er konnte Exemplare bis hin zu Abmessungen von einigen Zentimetern herstellen.

Nur wenige spektroskopische Untersuchungen sind bisher an Bleichlorid durchgeführt worden und sind meist schon älteren Datums. Hier richtet sich das Interesse besonders auf die Exzitonenbande, die in Absorption bereits im Jahr 1930²⁾ und vor kurzem auch in Lumineszenz³⁾ und Reflexion⁴⁾ untersucht wurde. Die einzigen veröffentlichten Ramanmessungen⁵⁾ sowie Ultrarottransmissionsmessungen⁶⁾ sind nur wenig ergiebig. Dies war Anlaß, eigene Raman- und Ultrarotmessungen an Bleichlorid-Einkristallen durchzuführen. Des weiteren war der Schichtstrukturcharakter dieser Kristalle und seine Auswirkung auf die Spektren von besonderem Interesse.

2. Kristallstruktur und optische Eigenschaften

Bleichlorid besitzt zwei Modifikationen; unterhalb vom Umwandlungspunkt bei 695 K liegt es in der β -Modifikation vor, die genau bestimmt ist. Oberhalb von 695 K kristallisiert es



in einer α -Modifikation, von der lediglich die Existenz gesichert ist.^{7,8)} Die β -Modifikation hat orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe D_{2h}^{16} . In Bild 1 ist die Struktur dargestellt: die Elementarzelle enthält vier Formelgruppen $PbCl_2$, in zwei Schichten angeordnet. Die sechs in Bild 1 in der oberen Schicht stark umrandeten Atome bilden die Hälfte der Elementarzelle. Durch Inversion am Punkt $(1/2, 1/2, 1/2)$ werden sie in die zweite Schicht abgebildet. Diese zwei Gruppen zu je sechs Atomen bilden zusammen die Elementarzelle.^{9,10)} Die Raumgruppe ist nichtsymmorph, d. h. die Menge der Punktgruppenoperationen (mit verschwindendem Translationsanteil) ist keine Symmetriegruppe des Kristalls. Die Symmetrieelemente α mit den zugehörigen nichtprimitiven Translationsvektoren $v(\alpha)$ sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die Gitterkonstanten betragen bei 18 C (Fehler ca. 0,001 %) ¹¹⁾:
 $a = 4,52476 \text{ \AA}$, $b = 7,60446 \text{ \AA}$, $c = 9,02666 \text{ \AA}$. Es sei hier bereits darauf hingewiesen, daß die c-Achse bis auf etwa 0,2 % genau doppelt so lang ist wie die a-Achse; dies stellt, wie später noch näher dargelegt wird, eine gewisse Komplikation bei der röntgenographischen Orientierung von Bleichlorid-Kristallen dar.

Der Bleichlorid-Kristall ist optisch zweiachsig, wobei nach dem Handbuch von Hintze ¹²⁾ die auf b normal stehende Ebene die beiden optischen Achsen enthält; das bedeutet, daß der Brechungsindex in b-Richtung zwischen denen in a- und c-Richtung liegt. Die Brechungsindizes für die Natrium-D-Linie lauten ¹²⁾: $n_\alpha = 2,1992$, $n_\beta = 2,2172$, $n_\gamma = 2,2596$.

Von einigem Interesse, auch im Zusammenhang mit dieser Arbeit, ist die Spaltbarkeit der Kristalle. Die Literaturangaben widersprechen sich hier teilweise, was aber im wesentlichen an der nicht eindeutigen Bezeichnung der Achsen liegt. So gibt Clasen¹⁾, gestützt auf Angaben von Lubenets¹³⁾ an, die leichte Spaltbarkeit erfolge parallel zu den Schichtebenen. Wiederum nach Zitat 12 soll sie parallel zur (001)-Ebene erfolgen. Die röntgenographische Orientierung von tafelig gewachsenen Plättchen, die für die Ultrarotmessungen verwandt wurden, ergab, daß die Plättchennormale mit der c-Achse zusammenfällt. Dies würde eher den letzteren Standpunkt unterstützen, wenn man unterstellt, daß die Wachstumsebene mit der Spaltebene zusammenfällt. Bei allen für die Messung verwandten Kristallen wurden jedoch solche rein morphologischen Aspekte nur als Anhaltspunkte verwertet und die Orientierung der Kristalle sowie Festlegung der Achsen röntgenographisch vorgenommen.

III. Theoretische Grundlagen

1. Gitterschwingungen, Raman- und Ultrarotaktivität

Es kann nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, allgemeine Theorien zum genannten Themenkreis wiederzugeben. In welcher Weise die optischen Eigenschaften von Kristallen im Ultraroten durch die Gitterschwingungen hervorgerufen bzw. beeinflußt werden, ist u. a. in Referaten von Genzel¹⁴⁾ und Bilz¹⁵⁾ dargestellt worden. Eine umfassende Darstellung des Ramaneffekts gab z. B. Loudon.¹⁶⁾ Folgende Fragestellungen stehen bei der Analyse eines Gitterschwingungsspektrums im allgemeinen im Vordergrund:

- (i) Wie sieht die Schwingungsmode, atomistisch betrachtet, aus? Welche Energie, welche Symmetrie besitzt sie?
- (ii) An welchen Wechselwirkungsprozessen ist sie beteiligt, ist sie ultrarot- und/oder ramanaktiv? Mit welcher Intensität treten sie in den genannten Prozessen (Absorption, Ramanstreuung) auf?
- (iii) Welche für den Kristall spezifische Eigenschaften besitzen die Gitterschwingungen, z. B. Anisotropie, Anharmonizität, spezielle Temperaturabhängigkeit, zusätzliche Energie- oder Symmetrie-Korrelationen?

Die erste Frage ist nur im Rahmen eines spezifischen Modells für den Kristall zu beantworten. Ein solches Modell stützt sich auf die experimentell bekannte Atomanordnung im Kristall, macht jedoch Annahmen über die Kopplungsverhältnisse, d. h. anschaulich gesprochen, über die Verteilung und Stärke der Federn, die die Atome zusammenhalten. Zwar kann aufgrund der Kenntnis der Zahl der Atome in der Elementarzelle und der Kristallsymmetrie vorhergesagt werden, wieviele verschiedene Eigenschwingungen einer bestimmten Symmetrierasse vorhanden sind, jedoch lassen sich diese noch nicht ohne weiteres mit einem wohldefinierten Auslenkungsbild der Atome im Kristall korrelieren.

Die zweite Frage kann, sofern man wiederum nur auf Symmetrieargumenten fußt, in der Weise beantwortet werden, daß vorhergesagt wird, welche Symmetrie eine Schwingung besitzen muß, um ultrarot- bzw. ramanaktiv zu sein. Außerdem muß es sich bei Prozessen erster Ordnung aus Gründen der Erhaltung der Wellenzahl um langwellige Schwingungen handeln (in der

Brillouin-Zone am Γ -Punkt gelegen). Für Ultrarotaktivität ist zudem notwendig, daß die Schwingung transversal ist oder zumindest einen Transversalanteil enthält.

Die dritte Frage könnte im Prinzip wie die erste angegangen werden. Nur muß man hier im allgemeinen speziellere Annahmen machen oder verfeinerte Theorien anwenden (in der einfachen Theorie tritt z. B. keine Anharmonizität auf). Im folgenden sollen zunächst besonders die Symmetriemaspekte behandelt werden.

2. Auswahlregeln

Für die Auswahlregeln ist das Transformationsverhalten der den jeweiligen Prozeß (Absorption, Streuung) beschreibenden Matrixelemente von Bedeutung. Das Matrixelement für einen Dipolübergang $i \rightarrow f$ hat die Form

$$\vec{M}_{\text{Dipol}} = \langle f | -e\vec{r} | i \rangle \quad (1)$$

d. h. der Dipoloperator $-e\vec{r}$ ist bis auf einen skalaren Vorfaktor mit dem Ortsvektor $\vec{r}$ identisch, transformiert sich infolgedessen genauso.

Die Ramanstreuung kann man in der folgenden Weise halbklassisch beschreiben, wie es erstmals von Born und Bradburn¹⁷⁾ durchgeführt wurde: hierzu wird zunächst das elektrische Moment berechnet, das im Kristall durch die einfallende Lichtwelle erzeugt wird:

$$M_{\rho} = \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma} E_{\sigma} \quad (2)$$

Dabei sind die $\alpha_{\rho\sigma}$ Elemente des Polarisierbarkeitstensors. Man faßt nun das gestreute Licht als Sekundärstrahlung des zu einer erzwungenen Schwingung angelegten Dipolmomentes auf. Dieses besitzt dieselbe Frequenz wie das eingestrahlte Licht (Rayleigh-Streuung). Es treten aber auch Seitenbanden auf infolge aufmodulierter Gitterfrequenzen. Man entwickelt zur Beschreibung dieses Vorgangs den Tensor $\{\alpha_{\rho\sigma}\}$ nach den Normalkoordinaten r_μ :

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}(0) + \sum_{\mu} \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial r_{\mu}} dr_{\mu} + \dots \quad (3)$$

Hierbei oszillieren die Auslenkungen r_{μ} mit den entsprechenden Eigenfrequenzen ω_{μ} . Jeder Eigenschwingung mit dem Index μ ist demnach ein Tensor $\left\{ \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial r_{\mu}} \right\}$ zugeordnet; er heißt Raman-tensor, da er die Ramanstreuung erster Ordnung bestimmt. Schreibt man hierfür zur Abkürzung $\{R_{\rho\sigma}\}$, so erhält man für die Streuintensität S ¹⁶⁾:

$$S = A \cdot \left\{ \sum_{\rho, \sigma = x, y, z} e_i^{\rho} R_{\rho\sigma} e_s^{\sigma} \right\}^2 \quad (4)$$

e_i^{ρ} , e_s^{σ} sind hierbei Einheitsvektoren in Richtung der Polarisation des einfallenden bzw. des gestreuten Lichtes. A ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Intensität des eingestrahnten Lichtes, die Phononenbesetzungszahl, die Streugeometrie und die (klassisch errechenbare) Frequenzabhängigkeit $\sim \omega^4$ enthält.

Statt einer halbklassischen Theorie läßt sich die Ramanstreuung rein quantenmechanisch in zeitabhängiger Störungsrechnung behandeln; dies wurde u. a. von Loudon ¹⁸⁾ durchgeführt. In

Bild 2 ist schematisch ein Dipolübergang und ein Ramanübergang (Phononenbesetzungszahl $0 \rightarrow 1$) dargestellt. Die Ramanstreuung wird durch Summation über alle möglichen virtuellen Anregungen des Kristalls als Zwischenzustand berechnet.

Die in Gleichung (3) definierten Ramantensoren sind symmetrisch, da sie vom symmetrischen Polarisierbarkeitstensor abgeleitet sind. Die Elemente transformieren sich wie die jeweiligen Koordinatenprodukte.¹⁹⁾ Die Frage der Auswahlregeln reduziert sich darauf, welchen Eigenschwingungen nichtverschwindende Ramantensoren zuzuordnen sind. Dies wird durch Ausreduktion des Polarisierbarkeitstensors und durch Vergleich mit den einzelnen Gitterschwingungen zugeordneten Darstellungen erreicht; und zwar nimmt ein Phonon genau dann an der Ramanstreuung erster Ordnung teil, wenn die ihm zugeordnete irreduzible Darstellung in der Ausreduktion des Ramantensors auftritt. Loudon¹⁶⁾ hat die Ergebnisse einer Reihe früherer Arbeiten anderer Autoren zusammengefaßt.

Bei beiden Prozessen (Ultrarotabsorption, Ramanstreuung) ist im übrigen der Wellenzahlvektor eine Erhaltungsgröße; das entspricht dem Impulssatz. Da das Licht einen im Vergleich zum maximalen Phononenzahlvektor, der durch die Ausdehnung der Brillouin-Zone gegeben ist, verschwindend kleinen Wellenzahlvektor (Größenordnung 10^{-4} hiervon) besitzt, hat man es mit Anregungen von Phononen am Γ -Punkt zu tun. Das hat zur Folge, daß man bei den Symmetriebetrachtungen nicht die volle Raumgruppe, sondern lediglich die zugehörige Punktgruppe heranziehen muß.

3. Auswahlregeln für Bleichlorid

Die Symmetrie des Bleichlorid-Kristalls ist bereits in II,2 angegeben worden. Aus Tabelle II ist die Charaktertafel für die Punktgruppe D_{2h} zu entnehmen; sie ist in vielen Standardwerken der Gruppentheorie, z. B. bei Ljubarski²⁰⁾, enthalten. Um festzustellen, wieviele Gitterschwingungen einer jeden Symmetrierasse im vorliegenden Fall auftreten, muß man die sogenannte mechanische Darstellung bzw. deren Charakter auf der Menge der Symmetrieoperationen ermitteln. Für eine gegebene Symmetrieoperation liefern nur diejenigen Atome in der Elementarzelle einen Beitrag zum Charakter, die bei Anwendung dieser Operation am selben Ort bleiben. Wie dieser Beitrag im Einzelfall zu berechnen ist, ist ebenfalls an vielen Orten zu finden, z. B. bei Heine.²¹⁾ Die Ausreduktion der mechanischen Darstellung erfolgt mit Hilfe der üblichen Theoreme der Gruppentheorie; die Häufigkeit, mit der die einzelnen Darstellungen auftreten, ist in einer gesonderten Spalte in Tabelle II angegeben. Aus der letzten Spalte dieser Tabelle ist das Transformationsverhalten der Koordinaten und Koordinatenprodukte zu entnehmen. Daraus folgen die Auswahlregeln für Raman- und Ultrarotaktivität: von den 36 Gitterschwingungen (im Punkt Γ) sind 18 ramanaktiv, 15 ultrarotaktiv, hiervon drei akustische, sowie 3 inaktiv. Die mechanische Darstellung M zerfällt in der folgenden Weise:

$$M = \underbrace{6A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 6B_{3g}}_{\text{ramanaktiv}} + \underbrace{3A_u}_{\text{inaktiv}} + \underbrace{6B_{1u} + 6B_{2u} + 3B_{3u}}_{\text{ultrarotaktiv}} \quad (5)$$

Üblicherweise beschreibt man eine definierte Raman-Streugeo-

metrie durch Angabe von Einstrahl- und Streurichtung (μ, ν) sowie der jeweiligen Polarisationsrichtungen des Lichtes (ρ, σ) :

$$\mu(\rho, \sigma)\nu \quad (6)$$

Genau die Schwingungen, die sich wie das Produkt $\rho\sigma$ transformieren, sind in der (ρ, σ) -Geometrie zu beobachten, wie aus Formel (4) folgt. In Tabelle III sind die für die D_{2h} -Symmetrie zutreffenden Ramantensoren angegeben. Diese können aus dem eben Gesagten mit Hilfe der Tabelle II hergeleitet werden; im übrigen sind sie auch bei Loudon¹⁶⁾ zu finden. Für die ultrarotaktiven Schwingungen gilt, daß die Polarisationsrichtung des Lichtes jeweils in die in der letzten Spalte von Tabelle II für die Darstellungen B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} angegebenen Richtungen weisen muß.

4. Die Schichtstruktur des Bleichlorids

Ultrarot- und Ramanaktivität schließen sich bei Bleichlorid gegenseitig aus. Dies folgt allgemein aus der Inversionssymmetrie des Kristalls und speziell aus der vorangegangenen Diskussion. Andererseits könnte durch die Tatsache, daß es sich hier um eine Schichtstruktur handelt, zusätzliche Korrelationen zwischen den Spektren auftreten. Dies ist z. B. an Molybdänsulfid²²⁾ beobachtet worden, wo Quasi-Entartungen von Ultrarot- und Ramanlinien auftreten. Allerdings ist bei dieser Substanz der Schichtencharakter ein anderer, da hier lagenweise Molybdän-Schwefel-Schwefel aufeinander folgen. Jedoch sind in jüngster Zeit ähnliche Beobachtungen in Fällen gemacht worden, die dem Bleichlorid nicht unähnlich sind, so z. B. bei Arsensulfid und Arsenselenid.²³⁾ Voraussetzung für das Auftreten

weiterer Korrelationen der Spektren, die im folgenden noch näher erläutert werden, ist das Vorhandensein von mehr als einer Schicht je Elementarzelle (ist bei Bleichlorid der Fall) und deutlich verschiedener Kopplungsstärke der Atome in verschiedenen Schichten einerseits und innerhalb einer Schicht andererseits (war bei Bleichlorid zu testen).

Das Zustandekommen eines solchen Effektes (Quasi-Entartung gewisser Linien) kann man sich wie folgt plausibel machen: man betrachte eine Elementarzelle mit zwei Schichten und n Atomen je Schicht; die Schichten gehen durch Inversion ineinander über. Man nehme zunächst den Grenzfall verschwindender Kopplung zwischen den Schichten an. Jede der Normalschwingungen des Schichtensystems wird durch einen $3n$ -dimensionalen Auslenkungsvektor $\vec{R}$ im von den Atomkoordinaten aufgespannten Zustandsraum repräsentiert. $\vec{R}$ ist der Eigenvektor zu einer speziellen Lösung der Schwingungsgleichung des Systems mit einer gewissen Energie $\hbar\omega$. Offenbar ist $-\vec{R}$, wobei das Vorzeichen lediglich etwas über die Phase aussagt, ein Eigenvektor zu einer Normalschwingung der Nachbarschicht, die aus der zuerst betrachteten durch Inversion hervorgeht. Dann sind aber die beiden $2 \cdot 3n$ -dimensionalen Vektoren $\vec{R}_+ = (\vec{R}, -\vec{R})$ und $\vec{R}_- = (\vec{R}, \vec{R})$ Eigenvektoren zu einer Schwingung aller Atome in der Elementarzelle mit derselben Energie $\hbar\omega$. Die Schwingungen sind im Grenzfall verschwindender Kopplung entartet. Die Indizes $+$ und $-$ beziehen sich auf das Transformationsverhalten unter der Einwirkung der Inversion; $\vec{R}_+$ ist invariant, $\vec{R}_-$ wechselt das Vorzeichen. $\vec{R}_+$ stellt eine ramanaktive, $\vec{R}_-$ eine ultrarotaktive Schwingung dar.

Aus dem bisher Gesagten geht übrigens hervor, daß das Wesentliche

die Existenz zweier Atomgruppierungen in der Elementarzelle ist, die durch Inversion aufeinander abgebildet werden, wobei die Kopplung innerhalb der Gruppierung stark gegenüber der zwischen den Gruppierungen ist.

Schaltet man nun die Wechselwirkung zwischen den Schichten ein, werden die bezeichneten Dubletts i. a. aufspalten. Formuliert man dies mit Hilfe einer typischen Wechselwirkungsenergie Δ , so wird das sogenannte Davidov-splitting ²³⁾ einer Schwingung der Energie E_0 durch

$$E_{\pm} = \sqrt{E_0^2 \pm \Delta^2} \quad (7)$$

gegeben sein. Insbesondere sollte den (ultrarotaktiven) akustischen Zweigen drei "quasiakustische" optische (ramanaktive) Schwingungen von niedriger Energie in der Größenordnung von Δ entsprechen. Aus den bisherigen Ausführungen folgt, daß es möglich sein sollte, aus den experimentellen Daten über das Gitterschwingungsspektrum des Bleichlorids eine Aussage über die vibronischen Kopplungsverhältnisse - und damit auch indirekt über die elektronischen Bindungsverhältnisse - im Kristall zu machen. Dies sollte insbesondere dann der Fall sein, wenn der Kristall einen gewissen Molekülcharakter behalten hat. Außer der Energiekorrelation gemäß Gleichung (7) sind die Symmetrien der jeweils einander zugeordneten ultrarot- und ramanaktiven Gitterschwingungen theoretisch vorhersagbar. Hiermit befaßt sich der folgende Abschnitt.

5. Durch die Schichtstruktur bedingte Symmetriekorrelationen

Es soll hergeleitet werden, welche raman- bzw. ultrarotaktiven Schwingungen im Sinne der durch Gleichung (7) beschriebenen Dublettstruktur von der Symmetrie her einander zuzuordnen sind. Grundlage hierfür bildet die Theorie der diperiodischen Gruppen in drei Dimensionen, wie sie insbesondere von E. A. Wood²⁴⁾ in einer Monographie umfassend dargestellt wurde. Diese Theorie, die in erster Linie zur Behandlung der Symmetrieeigenschaften von Oberflächen entwickelt wurde, ist auch für die hier anstehende Diskussion geeignet. In völliger Analogie zu den (230 verschiedenen) dreidimensionalen Raumgruppen handelt es sich hier um zweidimensionale Raumgruppen zur Beschreibung von zweifach periodisch ausgedehnten Strukturen. Es gibt 17 verschiedene streng zweidimensionale Raumgruppen, bei denen sämtliche Symmetrieeoperationen in der Weise auf zwei Dimensionen beschränkt sind, daß keine Bewegung durch die dritte Dimension zugelassen ist; im dreidimensionalen Fall wäre das Analogon hierzu das Ausschließen der Zeitinversion. Läßt man jedoch solche Bewegungen ebenfalls zu, erhält man 80 verschiedene Raumgruppen. Um festzustellen, welche die im vorliegenden Fall zutreffende Symmetriegruppe ist, muß man zunächst die verbleibenden Symmetrieelemente notieren; es sind dies: E , $C_2(z)$, σ_{yz} , σ_{xz} , d. h. es handelt sich offenbar um eine C_{2v} -Symmetrie, in der Schoenflies-Notation um C_{2v}^7 oder in der Bezeichnung von Wood um DG 32.

Es werden nun jeweils die Darstellungen der alten D_{2h}^{16} miteinander korreliert, die bezüglich den Symmetrieeoperationen der C_{2v} entartet sind, d. h. auf der verbleibenden Menge der Symmetrie-

elemente denselben Charakter besitzen.²³⁾ Aus Tabelle III erhält man so unmittelbar die Darstellungen in Bild 3. Man beachte besonders die quasiakustischen Äste in der Nähe von der Energie Null; im übrigen ist die Übereinanderordnung der Schwingungen nicht im Sinne einer Einreihung nach Energien zu verstehen.

6. Symmetrieeerniedrigende Effekte

Es soll hier kurz dargelegt werden, welche Auswirkungen das Anlegen eines elektrischen Feldes oder von Druck auf die Raman-spektren haben sollte. Durch ein $\vec{E}$ -Feld wird die Inversions-symmetrie aufgehoben und die Punktsymmetrie auf C_{2v} erniedrigt. In diesem Fall sollten gewisse ultrarotaktiven Schwingungen ebenfalls ramanaktiv werden - in der Bezeichnung von Loudon¹⁶⁾ sollten dies die A_1 -, B_1 - und B_2 -Moden sein. Die Relaxation der Verbote sollte proportional zum Quadrat der angelegten Feldstärke erfolgen.²⁹⁾ Uniaxialer Druck hingegen würde nicht die Inversionssymmetrie aufheben, indessen aber zu Linienverschiebungen führen. Dies folgt z. B. aus Gleichung (7), da der Parameter Δ mit Sicherheit druckabhängig sein wird, da er empfindlich von den Atomabständen abhängt. Es wurden Versuche unternommen, ein elektrisches Feld anzulegen; die maximal erreichbaren Felder waren jedoch nicht groß genug und betrugen je nach Kristall etwa 12 kV/cm bis 20 kV/cm. Daraufhin setzten elektrische Überschläge ein, die den Kristall irreversibel beschädigten oder ganz zerstörten, wobei das Feld zusammenbrach. In diesem Spannungsbereich zeigten die Ramanspektren keine meßbare Veränderung; das Auftreten von neuen Peaks mit ca.

1 % Höhe der vorhandenen hätte festgestellt werden können. Druckanwendungen schieden wegen der extremen Sprödigkeit des Materials - die Kristalle zerspringen z. B. beim "Sturz" aus wenigen Zentimetern Höhe auf eine harte Unterlage - von vornherein aus.

IV. Experimentelles

1. Orientierung und Präparation der Kristalle

Für die Messungen wurden Kristalle benutzt, die R. Clasen¹⁾ nach dem Bridgeman-Stockbarger-Verfahren hergestellt hatte. Die Züchtung der Kristalle war im Rahmen der vom Kristallverein Frankfurt unternommenen Projekte erfolgt. Die Kristalle wurden zunächst polarisationsoptisch orientiert, was bei Kenntnis der Lage einer der drei Hauptachsen des Brechungsindextensors möglich ist. Die vorgegebene Achse erwies sich bei der späteren röntgenographischen Auswertung als die c-Achse. Die Absolutzuordnung der Achsen erfolgte nach den Ultrarot- und Ramanmessungen, da die Kristalle für die röntgenographische Orientierung und Vermessung wegen der Anwesenheit des sehr schweren Bleis speziell nachgeschliffen (Schräganschliff unter spitzem Winkel) werden mußten. Die Röntgenaufnahmen wurden nach der Buerger-Präzessionsmethode²⁵⁾ angefertigt; hierbei wird eine hinreichend dünne, durch Anschliff hergestellte, Kristallschicht durchstrahlt. Diese Methode erwies sich im Vergleich zu Aufnahmen in Rückstreuanordnung als vorteilhafter. Man erhält auf dem Film unmittelbar ein Bild des reziproken Gitters. Da zufällig die c-Achse fast genau doppelt so lang ist wie die a-Achse (auf 0,2 % genau), war es notwen-

dig, eine genauere Indizierung der Reflexe vorzunehmen. Als Anhalt dienten hierzu die aus der einschlägigen Literatur²⁶⁾ entnommenen Reflexauswahlregeln, in Miller-Indizes ausgedrückt. In Bild 4 sind die jeweils zu erwartenden Reflexbilder wiedergegeben, wobei die Intensität der Reflexe nur schematisch angegeben ist.

Die für die Ramanmessungen benutzten Kristalle waren in Form von Quadern geläppt und in der üblichen Weise optisch poliert. Für die Ultrarotmessungen in Reflexion wurde eine Kristallplatte mit einer Netto-Apertur von $2,0 \cdot 1,2 \text{ cm}^2$ und ein Kristall mit $1,0 \cdot 0,6 \text{ cm}^2$ benutzt.

2. Ramanmessungen

Die Ramanspektren wurden mit einem Argon-Laser von ca. 300 mW Ausgangsleistung ($\hbar\omega = 2,54 \text{ eV}$) mit vorgeschaltetem schmalbandigen Transmissionsfilter ($\Delta\lambda = 30 \text{ \AA}$) oder einem CW 50 Watt YAG-Nd³⁺-Laser ($\hbar\omega = 1,16 \text{ eV}$) angeregt. In beiden Fällen ist man energetisch weit von der Bandkante entfernt, da die Exzitationenabsorption erst im nahen Ultraviolett einsetzt. Ein Spex 1400 Doppelmonochromator analysierte das Spektrum. Die Messungen wurden meist in Rechtwinkelanordnung durchgeführt. Bei Messungen in Vorwärtsstreuung wurden Ringblenden zur Unterdrückung des Primärstrahls verwendet. Der beleuchtete Teil der Probe wurde unter Ausnutzung des spektrometerseitig gegebenen Öffnungsverhältnisses von 1:7 auf den Eintrittsspalt etwa 1:1 abgebildet. Unter Berücksichtigung des Brechungsindex der Probe betrug demnach der erfaßte Raumwinkel etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ sr}$. Als Detektor diente ein hinter dem Austrittsspalt fest ange-

flanschter Photomultiplier (EMI 9514 B mit S 11-Kathode im Grünen, ITT FW 118 mit S 1-Kathode im Ultraroten). Die Multiplier waren entweder thermoelektrisch oder durch Stickstoffgasstrom gekühlt, wobei sich letzteres als vorteilhafter erwies. Es wurde in Photonenzähltechnik mit digitaler Ausgabe der Werte (plus Analogausgabe über einen Schreiber) gemessen. Die weitere Auswertung, im wesentlichen Skalenänderungen, Umrechnung von Wellenlängendifferenzen auf Wellenzahlen, wurde auf einem Kleincomputer durchgeführt. Für die Tieftemperatur- und Hochtemperaturmessungen befanden sich die Proben in einem Metallkryostaten; geheizt wurde mit einer thermostatisch geregelten Widerstandsheizung. Der Aufbau der Meßapparatur ist schematisch in Bild 5 dargestellt. Technische Details, insbesondere die Digitaltechnik, sind bereits von D. Stirn²⁷⁾ beschrieben worden.

3. Ultrarotmessungen

Zur Bestimmung der ultrarotaktiven Gitterschwingungen ist im Prinzip die Methode der Transmissionsmessung vorzuziehen.¹⁴⁾ Wegen der zu erwartenden starken Absorption hätten die Kristalle sehr dünn sein müssen (Größenordnung 0,1 mm), was wegen ihrer Sprödigkeit zumindest beim Abkühlen auf Kryotemperaturen sehr problematisch gewesen wäre. Es wurde daher die Methode der Reflexionsmessung gewählt, zumal hierfür eine Apparatur im entsprechenden Spektralbereich ($\lambda > 50 \mu\text{m}$) in erreichbarer Nähe war. Es handelt sich hierbei um ein Fourierspektrometer der Fa. Grubb-Parson, das für Forschungsprojekte im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 65 Darmstadt/Frankfurt benutzt

wird. Die Messungen wurden im polarisierten Licht im Bereich von 30 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} (in diesem Bereich liegen die raman-aktiven Schwingungen) bei 300 K und 77 K vorgenommen. Bei dem Kristall mit der kleineren nutzbaren Fläche (Spektrum parallel $\mathbf{x}$) mußte als Detektor infolge des geringeren Signals ein heliumgekühltes Bolometer eingesetzt werden. Die Daten fielen ebenfalls digital auf Lochstreifen an und konnten so unmittelbar für die folgenden Transformationen (Fouriertransformation, Normierung mit Hilfe eines an einem Aluminiumspiegel gemessenen Leerspektrums) weiter verwandt werden.

4. Auswertungsverfahren, insbesondere der Reflexionsspektren

Bei den Ramanspektren fielen lediglich triviale Umrechnungen an; Intensitätsnormierungen verschiedener Spektren aufeinander wurden nicht vorgenommen, da infolge sehr unterschiedlicher Abmessungen der Proben sich die Abbildungsverhältnisse in verschiedenen Messungen stärker unterscheiden können. Zum Klassifizieren der auftretenden Linien im Sinne der in III,3 angegebenen Auswahlregeln war es jedenfalls nur nötig, jeweils die Linien innerhalb eines Spektrums quantitativ miteinander zu vergleichen.

Die Rohdaten der Reflexionsmessungen wurden zunächst im Rechenzentrum in Darmstadt mit dortigen Programmen auf die eigentlichen Reflexionsspektren umgerechnet. Um eine Aussage über die Absorptionskonstante zu erhalten, muß eine Kramers-Kronig-Transformation dieser Daten durchgeführt werden. Aus den Reflexionsspektren ist zu erkennen, daß offensichtlich der wesentliche Bereich der Reststrahlbande in dem experimen-

tell verfügbaren Spektralbereich auftritt. Dies wird durch die Lage der Ramanlinien (Energien zwischen 26 cm^{-1} und 182 cm^{-1}) unterstützt. Um die Kramers-Kronig-Transformation durchzuführen, müssen die experimentellen Daten in den fehlenden Spektralbereichen "sinnvoll" ergänzt werden. Am Ende großer Wellenzahlen erschien dies unproblematisch, da die Reflexionsdaten das offensichtliche Ende der Reststrahlbande anzeigten. Am Ende kleiner Wellenzahlen (Bereich 0 bis 30 cm^{-1}) war das Ergänzen der Daten zumindest für das Spektrum mit $\vec{E} \parallel x$ kritischer, da hier offenblieb, ob und in welcher Weise eventuell noch ein weiterer Oszillator in dem der Messung nicht zugänglichen Bereich anzunehmen sei.

Der Grenzwert des Reflexionsvermögens R für $\bar{\nu} \rightarrow 0$ und $\bar{\nu} \rightarrow \infty$ wurde jeweils nach Maßgabe der Literaturwerte der statischen Dielektrizitätskonstanten bzw. des Brechungsindex angesetzt. Weiterhin wurden die ergänzten Daten in gewissem Umfang variiert, um festzustellen, welchen Einfluß dies auf die ϵ_2 -Spektren haben würde. Es zeigte sich jedoch, daß die Lage der ϵ_2 -Maxima praktisch überhaupt nicht, ihre Höhe unwesentlich, ihre Form jedoch i. a. nicht unbeträchtlich von den jeweiligen Annahmen abhing. Dies ist eine bei derartigen Kramers-Kronig-Auswertungen offenbar häufiger auftretende Erkenntnis.²⁸⁾

Zu einer kritischen Analyse der Spektren sind folgende Bemerkungen nützlich: (i) die experimentell erreichbare Auflösung, gegeben durch den maximalen Gangunterschied von Signalstrahl und Referenzstrahl im Fourier-Spektrometer, betrug ca. 8 cm^{-1} ; infolgedessen sind schärfere Strukturen, die nach der Auswer-

tung auftreten, zweifelhaft; (ii) es wurden Messungen bei 77 K und 300 K in allen Polarisationsanordnungen gemacht. Ein Vergleich beider ermöglicht ebenfalls das Ausschließen gewisser unechter Strukturen. Sind bei beiden Spektren zwei bestimmte gleichaussehende Peaks, so kann dies unter Umständen auf das Leerspektrum, durch welches dividiert wird, zurückzuführen sein; auch dieser Punkt mußte beachtet werden. (iii) Schließlich war bei den Spektren mit $\vec{E} \parallel x$ und $\vec{E} \parallel y$ zu beachten, daß diese bei gleicher Probenstellung und lediglich gedrehten Polarisator gemessen wurden. Dies hat zur Folge, daß ein sogenannter Polarisationsdurchgriff auftreten kann, da die Apparatur eine Vorzugspolarisationsrichtung besitzt, in welcher das Signal deutlich besser ausfällt. Diese war im vorliegenden Fall die y-Richtung; so ist in dem $\vec{E} \parallel x$ -Spektrum der gestrichelt gezeichnete ϵ_2 -Peak bei 128 cm^{-1} vermutlich auf diesen Effekt zurückzuführen.

V. Experimentelle Ergebnisse und ihre Diskussion

1. Ramanmessungen

Die Ergebnisse der Ramanmessungen wurden, was die Energie der Linien angeht, bereits von Stirn²⁷⁾ angegeben; die vom Verfasser nochmals durchgeführten Messungen an anderen Kristallen, die polarisationsoptisch und röntgenographisch orientiert waren, kommen hinsichtlich der Symmetrieklassifizierung der gefundenen Linien zu meist einem anderen Ergebnis. Es wurden neun Linien gefunden; alle konnten eindeutig klassifiziert werden (Bilder 6 - 11, alle Spektren bei 77 K). Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Zu den Linien mit diagonalem

Ramantensor ist zu bemerken, daß von den Symmetriebetrachtungen her lediglich der Diagonalcharakter konstatiert werden kann, nicht aber, daß es sich um z. B. eine xx-Mode handelt. Insofern ist die Zuordnung (xx,yy,zz) so zu verstehen, daß die Linie in der betrachteten Anordnung am intensivsten auftrat. Die Linien mit nichtdiagonalen Tensorkomponenten sollten theoretisch nur in der jeweils einen Streugeometrie auftreten, nicht aber in den anderen Geometrien. Daß sie dort trotzdem, zwar mit deutlich verminderter Intensität, erscheinen, liegt zum Teil an der optischen Zweiachsigkeit des Kristalls, was in Verbindung mit dem experimentell gegebenen endlichen Öffnungswinkel der benutzten Lichtbündel dazu führt, daß das Licht den Kristall elliptisch polarisiert verläßt. Eine Abschätzung dieses Effektes und die Ergebnisse von Messungen in Vorwärtsstreuung bei sehr kleinem erfaßten Raumwinkel (Größenordnung 10^{-4} sr) zeigen jedoch, daß dies nicht der alleinige Grund sein kann. Vielmehr sind vermutlich Anisotropien im Gitterschwingungsspektrum selbst Ursache hierfür. Mehrfachreflexionen im Kristall und durch die Kristallbearbeitung (Läppen, Polieren) hervorgerufene Defekte dürften ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Spektren verbreitern sich deutlich bei Zimmertemperatur, besonders die Liniengruppe zwischen 100 cm^{-1} und 200 cm^{-1} (vgl. Bild 12). Würde man lediglich die 300 K-Spektren betrachten, könnte man diese Gruppe als eine Zweiphononenstruktur ansehen. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität spricht jedoch eindeutig für die Annahme von Einphononenlinien, wobei allerdings ein gewisser geringer Zweiphononenuntergrund

nicht auszuschließen ist. Die bezeichnete Phononengruppe wurde auf die Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur untersucht. Für zwei der Linien ist das Ergebnis in Bild 13 gezeigt; die Verbreiterung verläuft zwischen 77 K und 300 K proportional zur Temperatur, was durch die Theorie bei anharmonischer Kopplung unter der Bedingung, daß kT groß gegen $\hbar\omega$ ist, vorhergesagt¹⁶⁾ wird. Diese Bedingung ist hier nur mäßig gut erfüllt; trotzdem hat man gute Proportionalität.

Gegenüber den Messungen von Stirn konnte eine Linie zusätzlich gefunden werden (bei 30 cm^{-1}), während die dort angegebenen Linien von sehr geringer Intensität (bei 51 cm^{-1} , 76 cm^{-1} und 104 cm^{-1}) nicht zweifelsfrei bestätigt werden konnten. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß bei den früheren Messungen kein schmalbandiges Transmissionsfilter mit dem Laser eingesetzt wurde.

2. Ultrarotmessungen

Die Ergebnisse der Ultrarotmessungen sind in den Bildern 14 - 19 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die Spektren bei 77 K. Man erkennt, daß der Meßbereich von 30 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} den Reststrahlbereich enthält, da hier die Reflexion bis zu 95 % erreicht. Bei 300 K lagen die Reflexionswerte deutlich (ca. 20 %) niedriger. Der über eine Kramers-Kronig-Transformation gewonnene Imaginärteil ϵ_2 der Dielektrizitätskonstanten ist ein Maß für die Absorption der Substanz: $\epsilon_2 = 2nk$, wobei n und k Realteil und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex sind. Die Größe $2nk\hbar\omega/c$ ist identisch mit dem üblicherweise definierten Absorptionskoeffizienten α .

Unter Berücksichtigung der weiter oben erläuterten Vorsichtsmaßnahmen bei der Auswertung erhält man die in Tabelle V zusammengestellten Maxima in $\epsilon_2(\omega)$. Die Oszillatorenstärken f_j wurden nach einem einfachen Modell isolierter (nicht wechselwirkender) Oszillatoren gemäß der Formel:³⁰⁾

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &\equiv \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) \\ &= 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j f_j \left\{ \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} + \frac{i\pi}{2\omega} \delta(\omega - \omega_j) \right\}\end{aligned}\tag{8}$$

ausgerechnet und der Summenregel entsprechend auf 1 normiert. Hierbei wurde angenommen, daß die Größe Ne^2/m für alle betrachteten Schwingungen gleich groß ist. Dies kann jedoch nur von illustrativem Wert sein, da eigentlich anstelle des Faktors $1/m$ in Gleichung ((8) Elemente des reziproken Massentensors und anstelle von e effektive elektrische Ladungen zu setzen sind. Dies bliebe jedoch einer umfassenden theoretischen Berechnung vorbehalten. Durch Einsetzen typischer Werte in (8) kann man sich überzeugen, daß durchaus ϵ_2 -Werte in der Größenordnung von 100, wie experimentell bestimmt, auftreten können.

3. Test der Schichtstrukturhypothese

Im Fall, daß der Schichtcharakter des Kristalls für die Gitterdynamik in der in III,4 besprochenen Weise von Bedeutung ist, sollten gewisse Ultrarot- und Ramanlinien von wohldefinierter Symmetrie energetische Fast-Entartung, d. h. Dublettstruktur zeigen. Wie man durch Vergleich der Tabellen III und IV erkennt, liegen nur wenige Raman- und Ultrarotlinien

eng beieinander, so daß man insgesamt von keiner über das bereits statistisch zu erwartende Maß hinausgehenden Korrelation sprechen kann. Des weiteren besitzen die wenigen Quasi-dubletts (z. B. IR 128 cm^{-1} , Raman 126 cm^{-1} ; IR 57 cm^{-1} , Raman 60 cm^{-1} ; IR 33 cm^{-1} , Raman 37 cm^{-1} , um einige mögliche paarweise Zuordnungen zu nennen) nicht die vorhergesagten und in Bild 3 wiedergegebenen Symmetrien. Hieraus kann geschlossen werden, daß beim Bleichlorid-Kristall die Schichtstruktur für die Gitterschwingungen keine dominante Rolle spielt. Es folgt weiter, daß die vibronische Kopplung von Atomen in verschiedenen Schichten, verglichen mit derjenigen von Atomen innerhalb einer Schicht, von vergleichbarer Größenordnung ist. Zwar tritt der kleinste Blei-Chlor-Abstand mit $2,80\text{ \AA}$ innerhalb der Schicht auf¹⁾, doch ist insgesamt das Blei von neun Chloratomen hinreichend isotrop umgeben, so daß kein nennenswerter Molekülcharakter verbleibt, der die Schichtstruktur bindungskräftemäßig erklären könnte.

4. Transversal- und Longitudinalcharakter der Phononen

Außer der richtigen Symmetrie muß eine Gitterschwingung auch noch Transversalcharakter besitzen, um experimentell in Absorption oder Reflexion meßbar zu sein. In komplizierteren Kristallstrukturen wie der vorliegenden ist jedoch eine Klassifizierung in (rein) longitudinal und (rein) transversal nicht mehr möglich. Weiterhin gilt nicht mehr die Lyddane-Sachs-Teller-Relation in ihrer einfachen Form, sondern nur noch in ihrer allgemeinen, von Cochran und Cowley (C.C.)³¹⁾ angegebenen Form. Für deren exakte Anwendung müßte man jedoch

sämtliche Schwingungsenergien kennen. Man erkennt jedoch aus speziellen Vereinfachungen der C.C.-Formel, z. B. für kubische Kristalle, daß die LO-TO-Aufspaltung i. a. kleiner ist als $\sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty}$ (beträgt ungefähr 3 für PbCl_2); da jedoch die Oszillatorenstärke der LO-artigen Schwingungen deutlich kleiner ausfallen wird als die der TO-artigen, kann man, wie in Tabelle V geschehen, bei den meisten ultrarotaktiven Moden den Schwingungscharakter mit angeben. Man erkennt weiter, daß die LO-artigen Moden erwartungsgemäß die höheren Energien besitzen.

5. Anisotropie

Bleichlorid ist optisch zweiachsig. Es existiert bisher keine allgemeine Theorie des Ramaneffekts an zweiachsigen Kristallen; es lassen sich jedoch gewisse Parallelen ziehen mit Hilfe der entsprechenden Theorie für uniaxiale Kristalle, die von Merten³²⁾ und Loudon¹⁸⁾ behandelt wurde. Wesentliche Unterschiede im Vergleich zu optisch isotropen Kristallen bestehen wie folgt: die langreichweitigen elektromagnetischen Kräfte, die für die Aufspaltung der LO-TO-Energien sorgen, sind anisotrop. Dieser Effekt tritt zusätzlich zu der im allgemeinen schon vorhandenen Anisotropie der mechanischen Kräfte auf. Bei uniaxialen Kristallen, bei denen noch analog zum Fall in der Optik eine Klassifizierung in ordentliche und außerordentliche Phononenäste möglich ist, gilt, daß die außerordentlichen Äste nur für die Ausbreitung parallel und senkrecht zur optischen Achse noch eine einfache (sprich transversale oder longitudinale) Polarisierung besitzen. Gleiches gilt erst recht für einen optisch zweiachsigen Kristall wie das Blei-

chlorid. Da bei der benutzten Rechtwinkel-Streuanordnung das emittierte Phonon unter 45 Grad zu den Kristallachsen ausgesandt wird, können infolge der komplizierten Polarisationsverhältnisse des Phonons die Ramanspektren teilweise depolarisiert werden, wie experimentell auch festgestellt wurde. In den zitierten Arbeiten wird jedoch die elektromagnetisch bedingte Aufspaltung als hinreichend isotrop angenommen und die folgenden Grenzfälle untersucht: die mechanische Anisotropie ist groß bzw. klein gegen die LO-TO-Aufspaltung. Ein Vergleich der in Rechtwinkel- und in Vorwärtsstreuung gemessenen Spektren mit den Ergebnissen dieser Theorien zeigt, da die Spektren sich praktisch nicht unterscheiden, daß die mechanische Anisotropie klein gegen die LO-TO-Aufspaltung ist.

VI. Die "soft phonon mode" in Bleichlorid

1. Experimentelles

Bei einem Vergleich der prozentualen Linienverschiebungen zwischen 77 K und 300 K fällt die xx-Mode mit $\bar{\nu} = 42 \text{ cm}^{-1}$ bei 77 K besonders auf. Dies führte zu dem Verdacht, daß es sich um eine weiche Gitterschwingung handeln könnte, die etwas mit der Phasenumwandlung bei 695 K zu tun hat. Dies war Veranlassung, diese Linie auch zu höheren Temperaturen hin zu verfolgen. Hierzu wurde in den Kryostaten eine thermostatisch geregelte Widerstandsheizung eingebaut. Die Temperatur wurde an zwei Stellen (eine Messung am Kristallhalter, eine an der Kristalloberfläche) gemessen. Eine Temperaturbestimmung über das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Antistokeslinien

schied aus folgenden Gründen aus: um bei höheren Temperaturen (300 K bis 550 K) nach dieser Methode empfindlich zu messen, hätte man eine Linie mit höherer Energie (z. B. bei 150 cm^{-1}) heranziehen müssen. Dies hätte jedoch wegen des größeren Scan-Bereiches des Spektrometers die Messung derart verlängert, daß der Kristall wegen des hohen Dampfdrucks größtenteils verdampft wäre. Es hat sich außerdem als günstig herausgestellt, den Kristall während des Aufheizens unter Atmosphärendruck zu lassen, da andernfalls die Kryostatenfenster zu schnell beschlugen.

Es wurde eine deutliche Abnahme der Schwingungsenergie mit zunehmender Temperatur festgestellt; gleichzeitig nahm die Streuintensität ab, wobei nicht genau festzustellen war, wieviel der Intensitätsabnahme auf die Verschlechterung der optischen Qualität des Kristalls zurückzuführen ist. Die angegebenen Temperaturwerte sind Mittelwerte aus der Temperaturmessung während des Aufheizens bzw. während des Abkühlens bei jeweils konstanter Heizleistung; durch diese Mittelung können Unsicherheiten über die Temperatur im Innern des Kristalls sowie Hysterese-Effekte in erster Näherung ausgeschaltet werden. Die Meßergebnisse sind in den Bildern 20 und 21 dargestellt.

2. Diskussion

Wie bereits bei Born und Huang³³⁾ ausgeführt, ist ein Kristall stabil gegen alle kleinen Deformationen, wenn alle Eigenschwingungen positive Frequenzen besitzen. Es wird eine Stabilitätsgrenze erreicht hinsichtlich einer mit einer bestimmten Schwingungsmode verknüpften Atomauslenkung, wenn

die Frequenz dieser Schwingung gegen Null geht. Eine solche gegen Null gehende Frequenz bedeutet gerade eine irreversible Gitterauslenkung, d. h. eine bleibende Verformung des Gitters. Für die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsenergie wird meist ein Gesetz der Form

$$E(T) = E(0) \cdot (1 - T/T_C)^n \quad (9)$$

angenommen, wobei T_C die Temperatur des Phasenumwandlungspunktes (oder eine nah benachbarte Temperatur) und n ein noch experimentell zu bestimmender Exponent ist. Eine Theorie von Cochran³⁴⁾ liefert für den Fall des Übergangs in eine ferroelektrische Phase für n den Wert $1/2$. Dies ergibt ^{sich} unter den Annahmen, daß (i) eine TO-Mode weich wird, (ii) die statische Dielektrizitätskonstante ein Curie-Weiß-Gesetz befolgt und (iii) die Lyddane-Sachs-Teller-Relation gilt. Auffälligerweise liefern die Experimente meist kleinere Exponenten, oft in der Gegend von $1/3$. So geben Fleury et al.³⁵⁾ für Strontiumtitanat $n = 0,31 \pm 0,02$ an. Der gleiche Koeffizient läßt sich aus den Daten für Germaniumtellurid ermitteln, das von Steigmeier und Harbeke³⁶⁾ untersucht wurde. Auch die hier geschilderten Messungen lassen sich, wie in Bild 21 geschehen, mit demselben Exponenten n sowie $E(0) = 43 \text{ cm}^{-1}$ und $T_C = 695 \text{ K}$ gut anpassen. Eine umfassende Theorie, die den Exponenten erklären könnte, fehlt bisher, jedoch darf nicht übersehen werden, daß Cochran einige ad-hoc-Annahmen macht, die in komplizierteren Kristallstrukturen nicht oder nur teilweise erfüllt sind.

Literaturverzeichnis

1. R. Clasen, Diplomarbeit, Frankfurt 1970;
Projekt des Kristallvereins Frankfurt
2. H. Fesefeldt, Z. Physik 64, 741 (1930)
3. W. C. de Gruijter, Phys. Lett. 34A, 251 (1971)
4. E. Mohler, private Mitteilung
5. K. Balasubrahmanyam, L. Nanis, J. Chem. Phys. 40, 2657 (1964)
6. T. S. Moss, A. G. Peacock, Infrared Phys. 1, 104 (1961)
7. T. P. Modestova, Russ. J. Inorg. Chem. 5, 804 (1960)
8. K. J. de Vries, Dissertation, Utrecht 1965
9. H. Braekken, Z. Kristallogr. 83, 222 (1932)
10. R. L. Sass, E. G. Brackett, T. E. Brackett,
J. Phys. Chem. 67, 2863 (1963)
11. M. Straumanis, J. Sauka, Z. Phys. Chem. 51B, 219 (1942)
12. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie I, 2, 2346
13. S. V. Lubenets, Sov. Phys. Crystallogr. 9, 593 (1965)
14. L. Genzel, Festkörperprobleme VI, 32 (1967)
15. H. Bilz, Festkörperprobleme VI, 218 (1967)
16. R. Loudon, Adv. in Physics 13, 423 (1964)
17. M. Born, M. Bradburn, Proc. Roy. Soc. A188, 161 (1947)
18. R. Loudon, Proc. Roy. Soc. A275, 218 (1963)
19. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross,
Molecular Vibrations, MacGraw Hill, New York 1955

20. G. J. Ljubarski, Anwendungen der Gruppentheorie in der Physik, VEB Verlag, Berlin 1962
21. V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford 1960
22. J. L. Verble, T. J. Wieting, Phys. Rev. Lett. 25, 362 (1970)
23. R. Zallen, M. L. Slade, A. T. Ward, Phys. Rev. B3, 4257 (1971)
24. E. A. Wood, Bell System Technical J. 43, 541 (1964)
und Bell System Monograph 4680 (1964)
25. M. J. Buerger, Crystal-Structure Analysis, John Wiley, New York 1960
26. Landolt-Börnstein, 6. Aufl., 1. Band, 4. Teil: Kristalle
27. D. Stirn, Diplomarbeit, Frankfurt 1970
28. J. Jäger, private Mitteilung
29. E. Anastassakis, A. Filler, Proc. of the Internat. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids 421, New York 1968
30. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge 1965
31. W. Cochran, R. A. Cowley, J. Phys. Chem. Sol. 23, 447 (1962)
32. L. Merten, Z. f. Naturf. 15a, 47 (1960)
33. M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford 1954
34. W. Cochran, Adv. in Physics 9, 387 (1960)
35. P. A. Fleury, J. F. Scott, J. M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968)
36. E. F. Steigmeier, G. Harbeke, Sol. State Comm. 8, 1275 (1970)

Tabelle I

Symmetrieelemente $\{\alpha | v(\alpha)\}$ der Raumgruppe D_{2h}^{16}

Beschreibung	Element α	$v(\alpha)$	Drehachse bzw. Spiegelebene
Einheit	E		
2-zählige Achsen	$C_2(x)$	$(1/2, 0, 0)$	$(0, 1/2, 1/2)$
	$C_2(y)$	$(0, 1/2, 0)$	$(1/4, 0, 1/4)$
	$C_2(z)$	$(0, 0, 1/2)$	$(1/2, 1/4, 0)$
Inversion	i		
Spiegelebenen	σ_{yz}	$(0, 0, 0)$	$(4, 0, 0)$
	σ_{zx}	$(1/2, 0, 1/2)$	$(0, 4, 0)$
	σ_{xy}	$(0, 1/2, 0)$	$(0, 0, 4)$

Charaktertafel der Punktgruppe D_{2h}

Darstellung	Symmetrieelemente					Häufigkeit		
	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	I	σ_{yz}	σ_{zx}	σ_{xy}
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
mechanische	36	0	0	0	0	12	0	0

x^2, y^2, z^2	6							
xy	3							
zx	3							
yz	6							
	3							
z	6							
y	6							
x	3							

Tabelle III

Ramantensoren für die Punktgruppe D_{2h}

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

$$B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_{3g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

Tabelle IV

Experimentell gefundene ramanaktive Phononen am Punkt Γ

Linien- Nr.	Symmetrie	Energie (cm^{-1})		Verschiebung (%)
		77 K	300 K	
1	yz	27,5	26	6
2	xz	30,5		
3	xx	41,5	36,5	14
4	yz?	51		
5	yy	64	60	7
6	yz?	76		
7	xy	90	85,5	5
8	yz?	104		
9	yz	132,5	126	5
10	zz	150,5	144,5	4
11	xx	162	156	4
12	yy	183	179	2

Tabelle V

Experimentell gefundene ultrarotaktive Phononen am Punkt Γ
(Maxima in $\epsilon_2(\omega)$)

Linien- Nr.	Symmetrie	Energie (cm^{-1}) 77 K	Polarisation	Oszillator- stärke (%)
1	z	33	TO	26
2	z	44		2
3	y	50	TO	10
4	x	57	TO	39
5	y	85	TO	14
6	z	90?		
7	y	128	LO	5
8	x	172	LO	4
9	z?	220?	LO?	

Verzeichnis der Abbildungen

- Bild 1 Atomanordnung im Bleichlorid-Kristall. Schraffierte Kreise: Blei, offene Kreise: Chlor. Die Elementarzelle umfaßt die 1. und 2. Schicht. Je Schicht enthält sie zwei Formelgruppen PbCl_2 ; dies sind die ausgezogenen Kreise in der 1. Schicht. Die Atomanordnung in der 2. Schicht geht aus der in der 1. Schicht durch Inversion am Punkt $(1/2, 1/2, 1/2)$ hervor.
- Bild 2 Schematische Darstellung von Ramananregung und Dipolanregung für einen Übergang $0 \rightarrow 1$ (der z. B. die Phononenbesetzungszahl um 1 ändert). Die Ramananregung wird in zeitabhängiger Störungsrechnung durch Summation über alle virtuellen Anregungen des Kristalls gewonnen.
- Bild 3 Kompatibilitätstafel von Bleichlorid. Aus der Darstellung ist zu entnehmen, welche zunächst verschiedenen Schwingungen (Kristall) in der Energie entarten würden, wenn die Kopplung zwischen den Schichten ausgeschaltet würde (Schicht). Man beachte besonders die drei tiefliegenden quasiakustischen Äste mit der Symmetrie A_g, B_{1g}, B_{3g} . Die Größen $\alpha'_{\rho\sigma}$ (im Text $R_{\rho\sigma}$ genannt) bezeichnen Elemente des Ramantensors.
- Bild 4 Röntgenreflexe im reziproken Gitter. Dargestellt ist das Reflexmuster für jede der drei von den Kristallachsen aufgespannten Ebenen, wie es aus den in Miller-Indizes ausgedrückten Reflexbedingungen folgt. Da die c-Achse fast genau doppelt so lang ist wie die a-Achse, fallen x^* -Reflexe der Ordnung m und z^* -Reflexe der Ordnung $2m$ auf dem Film in praktisch dieselbe Entfernung zum Ursprung. Daher müssen zur Bestimmung der Achsen vollständige Reflexbilder aufgenommen und analysiert werden.

Bild 5 Schematischer Aufbau der Raman-Meßapparatur.

Der Strahlengang ist für den Fall der Rechtwinkel-anordnung gezeichnet. In Vorwärtsstreuunganordnung fiel der Laserstrahl zunächst auf einen weiteren 90° -Umlenkspiegel hinter der Probe. Der Polarisator konnte zwischen diesen Spiegel und die Probe gesetzt werden. Die Beschriftung " 45° " zwischen Laser und Fokussierungslinse bezeichnet ein $\lambda/4$ -Plättchen; es erzeugt zirkular polarisiertes Licht; so kann man aus dem ursprünglich vertikal polarisierten Laserlicht mit Hilfe des nachgeschalteten Polarisators auch horizontal polarisiertes Licht erzeugen.

Bilder Ramanspektren bei 77 K in den sechs möglichen verschie-
6 - 11 denen Rechtwinkelanordnungen (ρ, σ). Von 0 bis ca. 20 cm^{-1} wird das Ramanspektrum durch die ca. 10^4 mal stärkere Rayleighstreuung überdeckt. Aus den Spektren sind die Angaben in Tabelle IV gewonnen.

Bild 12 Ein Ramanspektrum bei 300 K zur Demonstration der Linienbreite der Phononengruppe zwischen 100 cm^{-1} und 200 cm^{-1} (Linien 9 - 12 in Tabelle IV).

Bild 13 Linienbreite der Linien 9 und 12 als Funktion der Temperatur. Man erkennt gute Proportionalität zur Temperatur, wie es die Theorie für anharmonische Kopplung für bestimmte (im Text angegebene) Voraussetzungen vorhersagt.

Bilder Reflexionsspektren bei 77 K für die drei möglichen Polarisationsrichtungen des reflektierten Lichtes. Die
14-16 Spektren wurden durch Fouriertransformation und Normierung auf das jeweilige mit einem Aluminiumspiegel gewonnene Leerspektrum erhalten.

Bilder $\epsilon_2(\omega)$ -Spektren bei 77 K für die drei möglichen Polarisationsrichtungen des Lichtes. Die Spektren wurden
17-19 durch Kramers-Kronig-Transformation aus den Reflexionsspektren gewonnen. Man beachte den vermutlichen

Polarisationsdurchgriff bei 128 cm^{-1} im $\vec{E} \parallel x$ -Spektrum, der von der an dieser Stelle gelegenen $\vec{E} \parallel y$ -Linie herührt. Ebenfalls gestrichelt gezeichnet sind weitere vermutete "Ghost-Linien".

Bild 20 Temperaturabhängigkeit der xx-Mode (Linie 3, Tabelle IV) zu höheren Temperaturen hin. Man beachte, wie die xx-Mode in die bei kleineren Energien gelegene zy-Mode (Linie 1, Tabelle IV) hineinwandert.

Bild 21 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Energie der "soft-mode" mit der Theorie. Die durchgezogene Kurve stellt ein im Text in Gleichung (9) angegebenes Gesetz dar mit den Parametern $E(0) = 43 \text{ cm}^{-1}$, $T_c = 695 \text{ K}$, $n = 0,31$. Temperaturen oberhalb von ca. 550 K konnten nicht erreicht werden, da die Kristalle dann zu schnell degradierten.

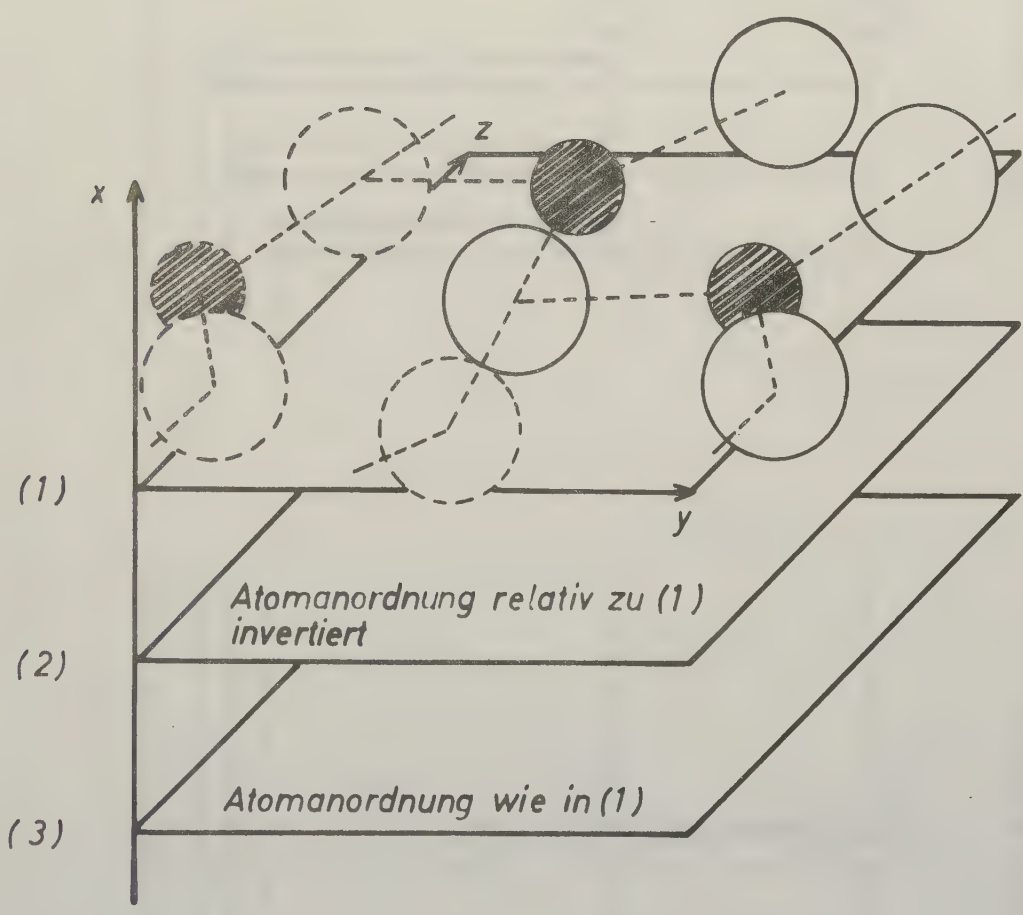
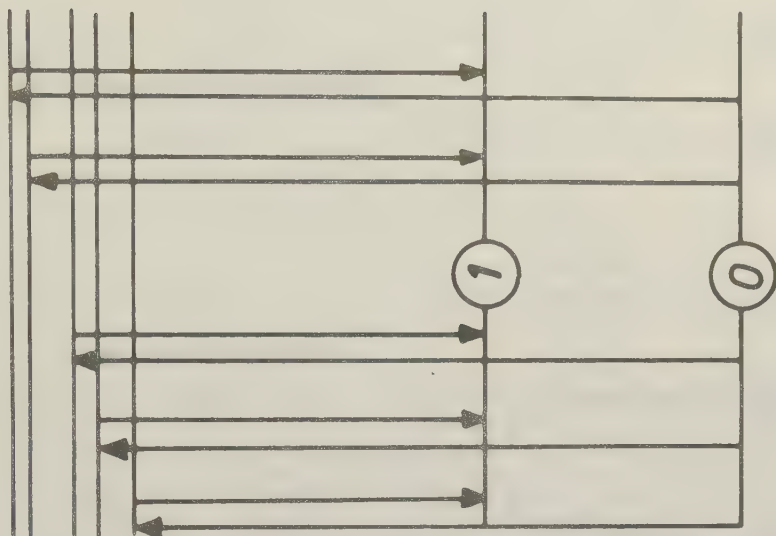
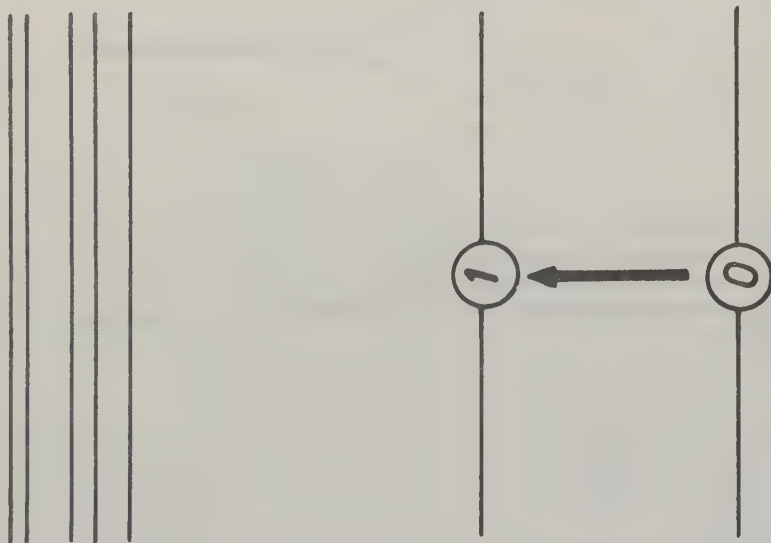


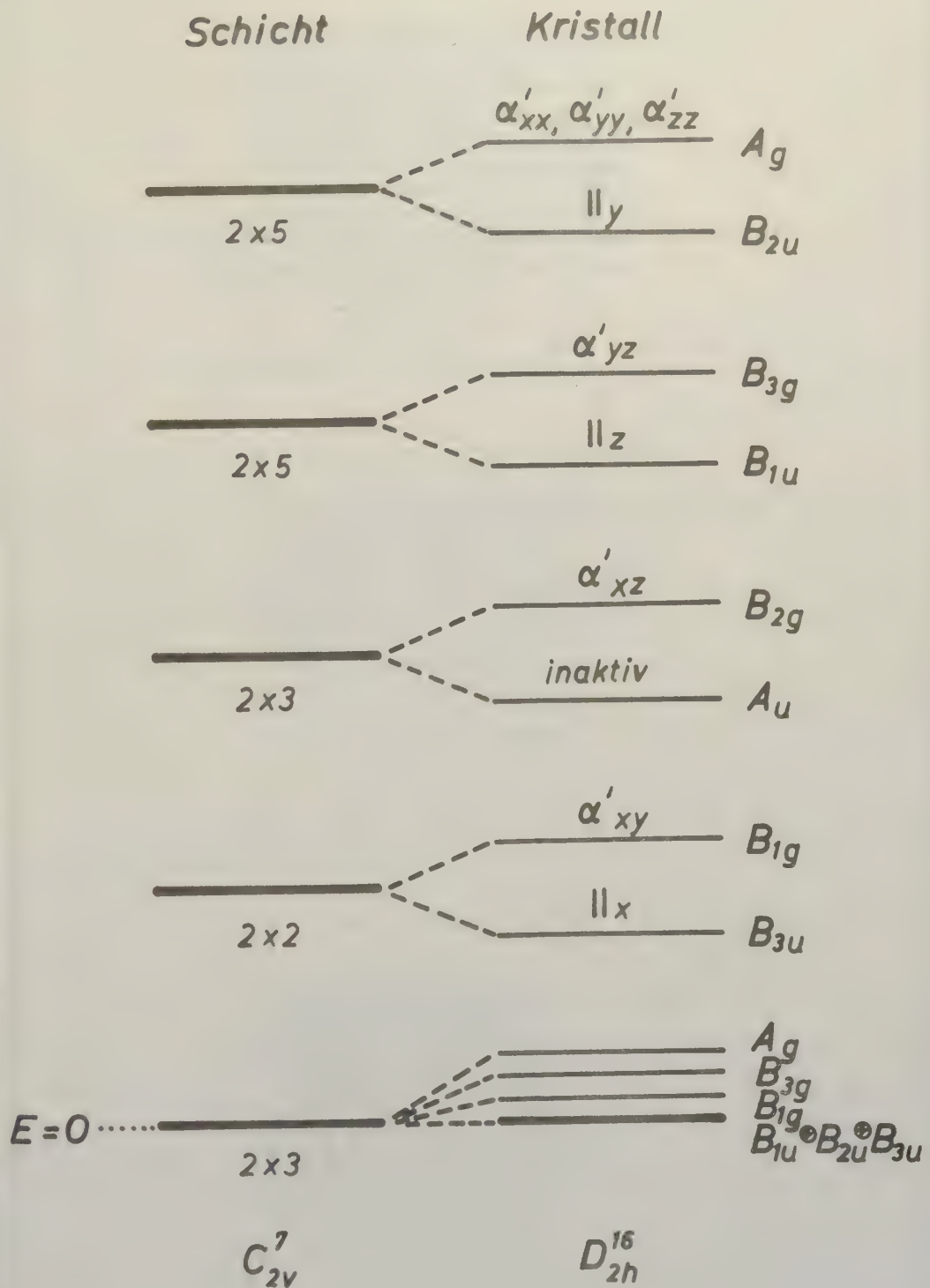
Bild 1

Ramanregung

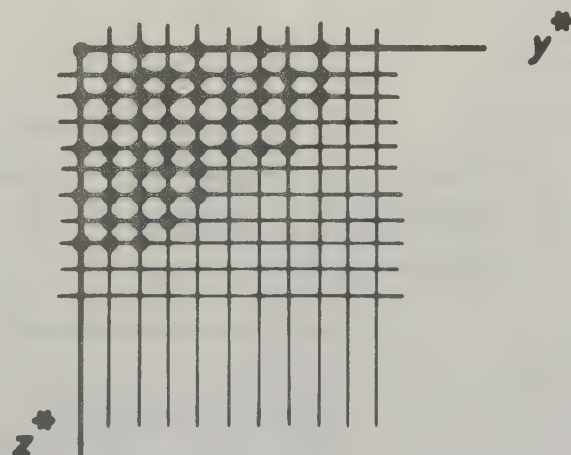
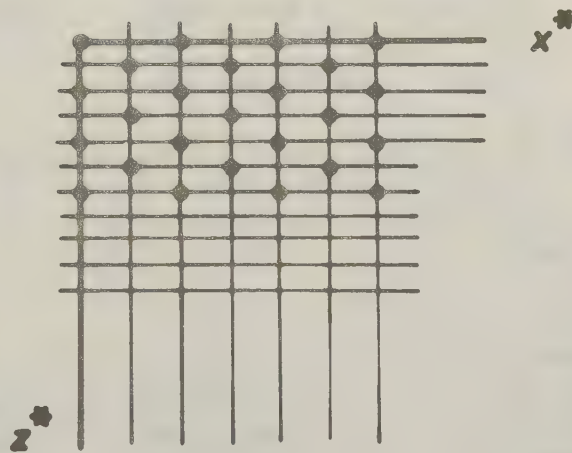
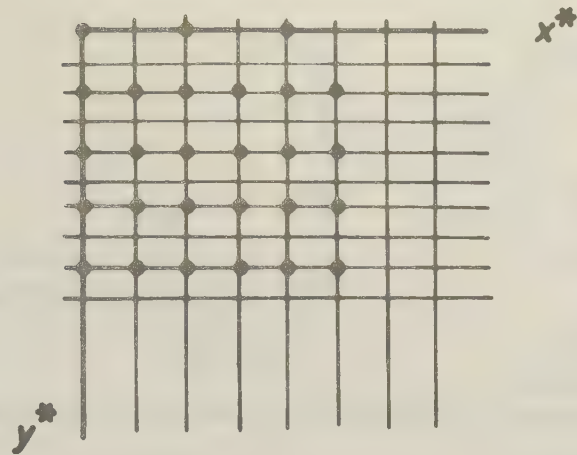


Dipolanregung

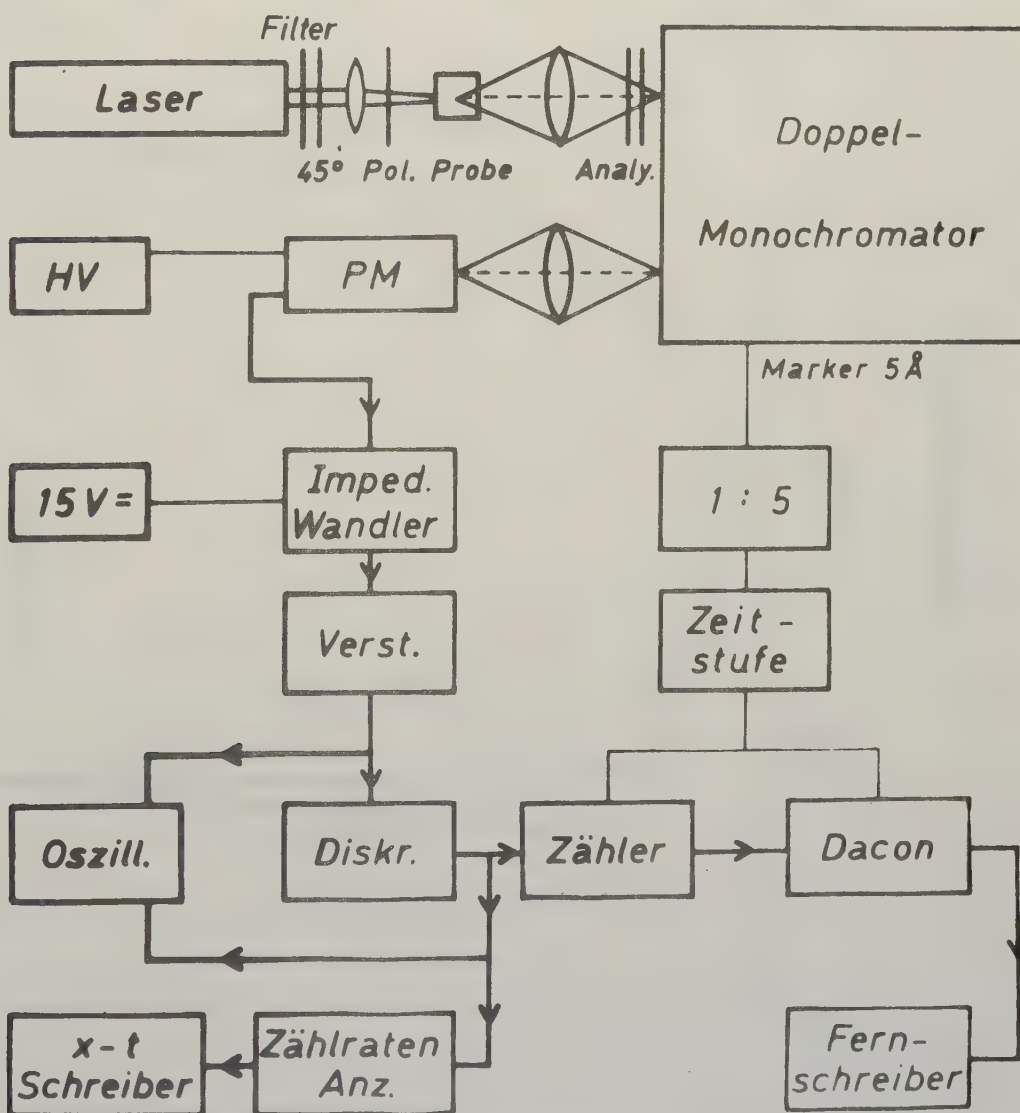
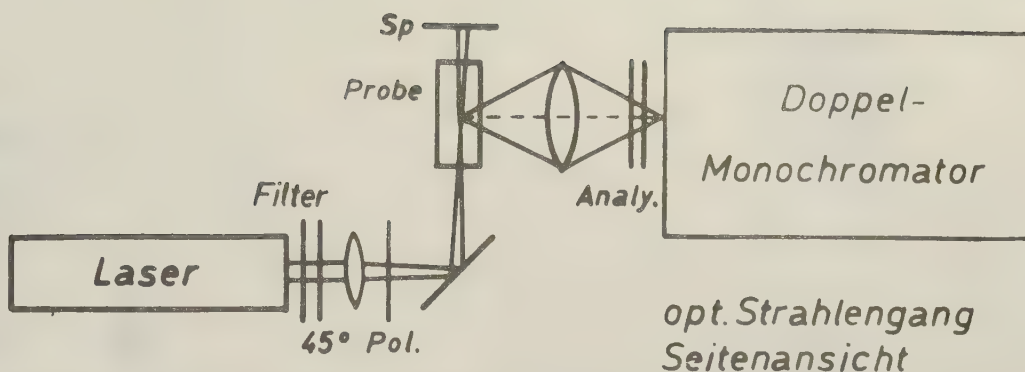




Kompatibilitätstafel von $PbCl_2$



Röntgenreflexe im reziproken Gitter



Raman-Messapparatur

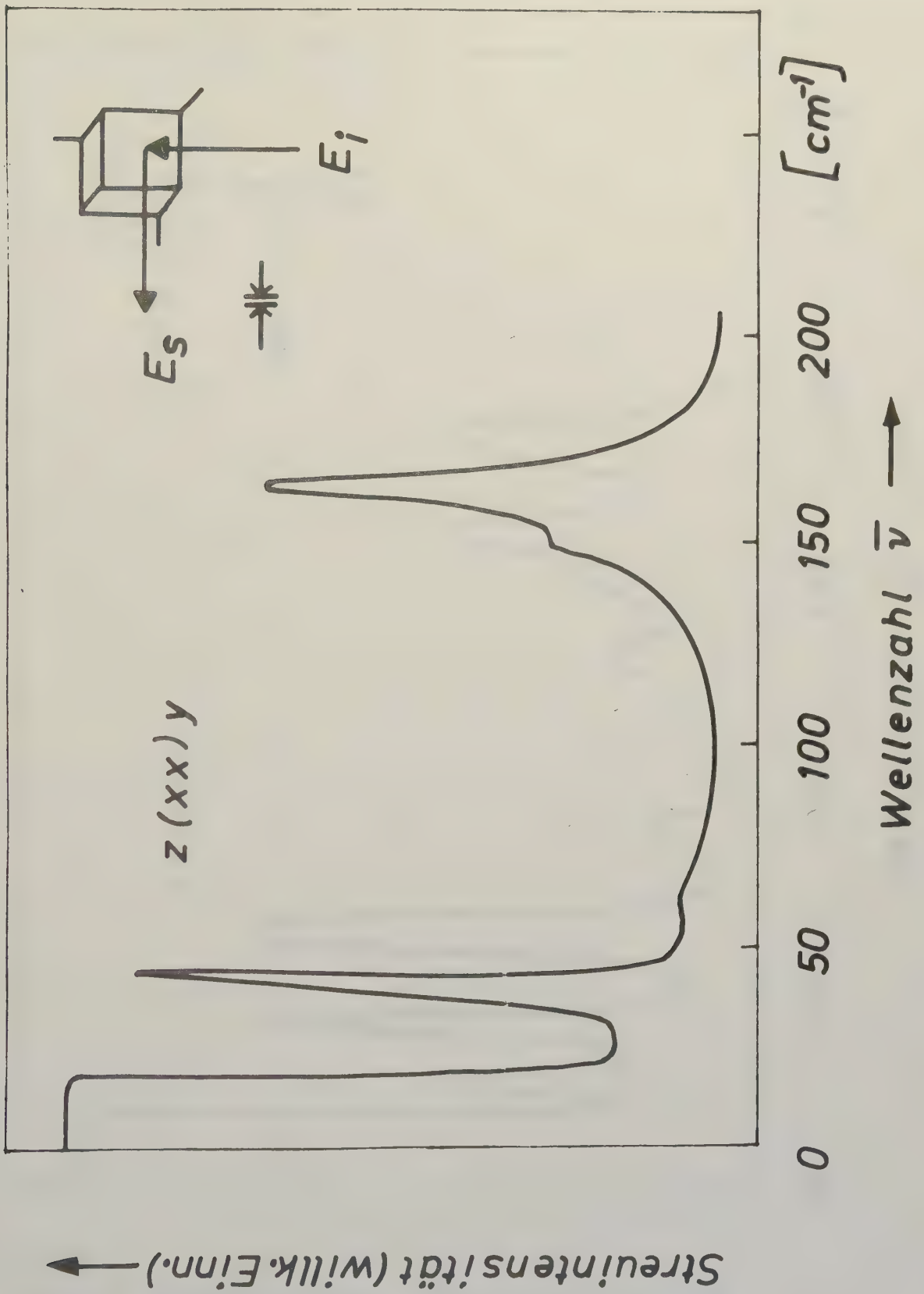
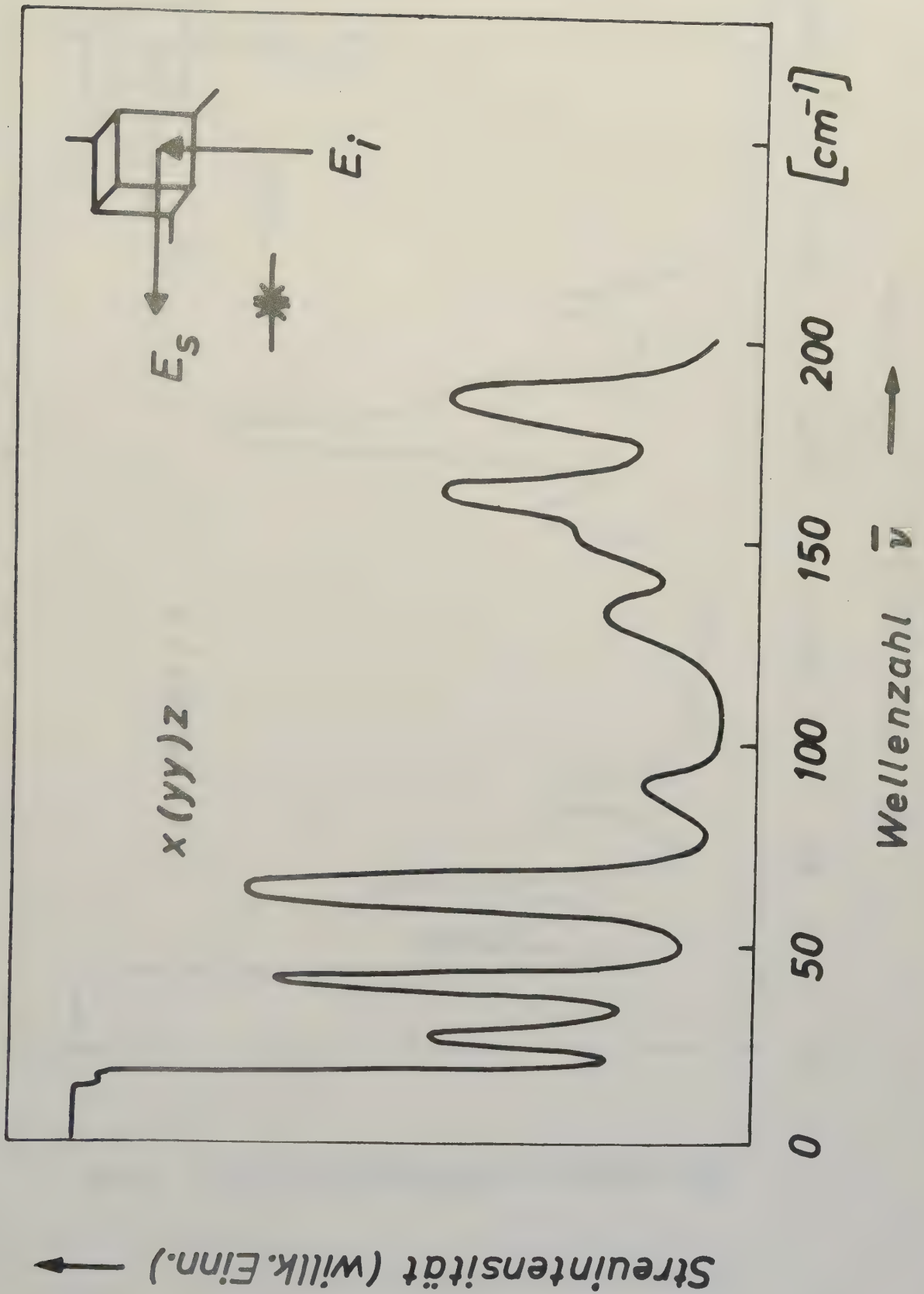


Bild 6



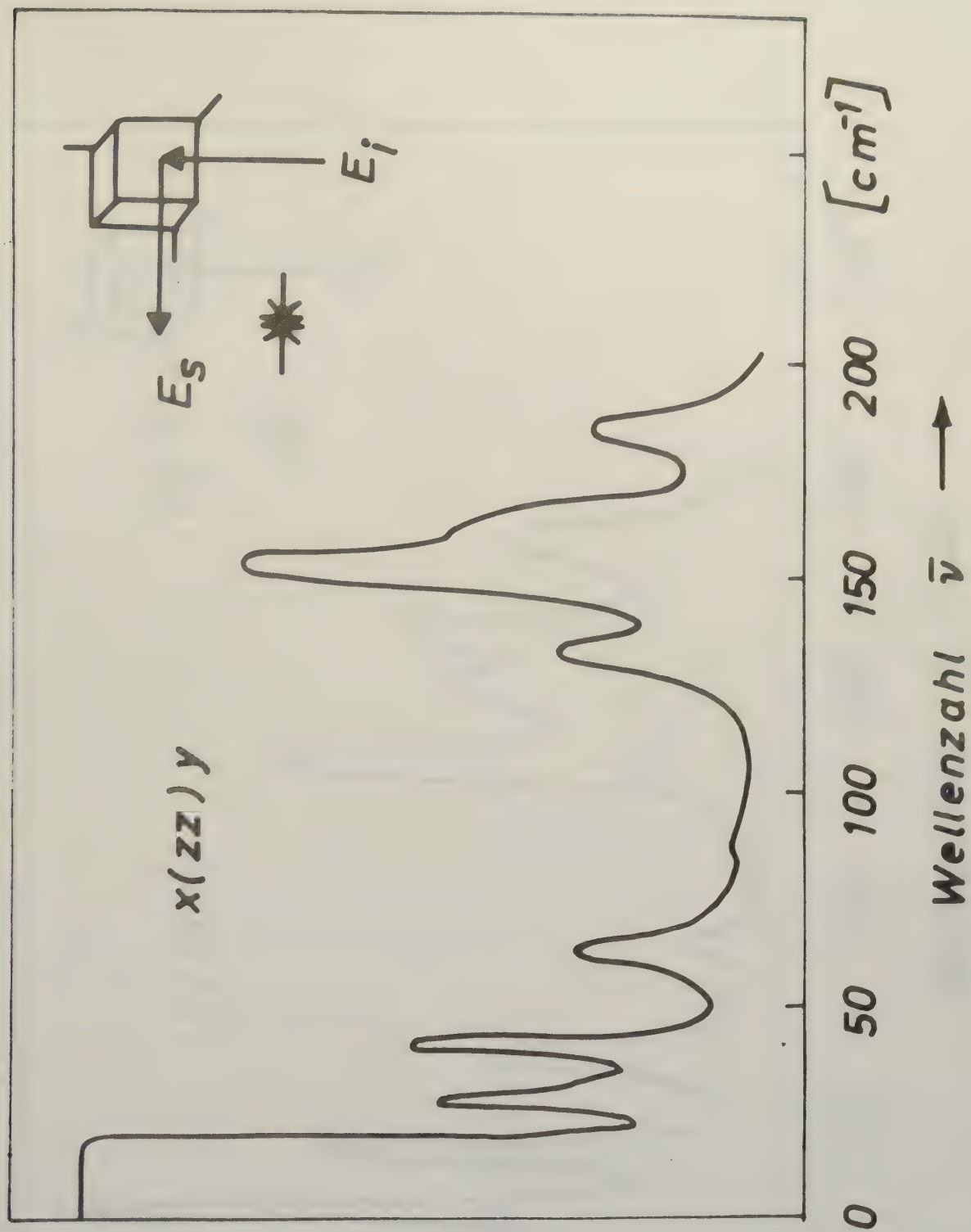
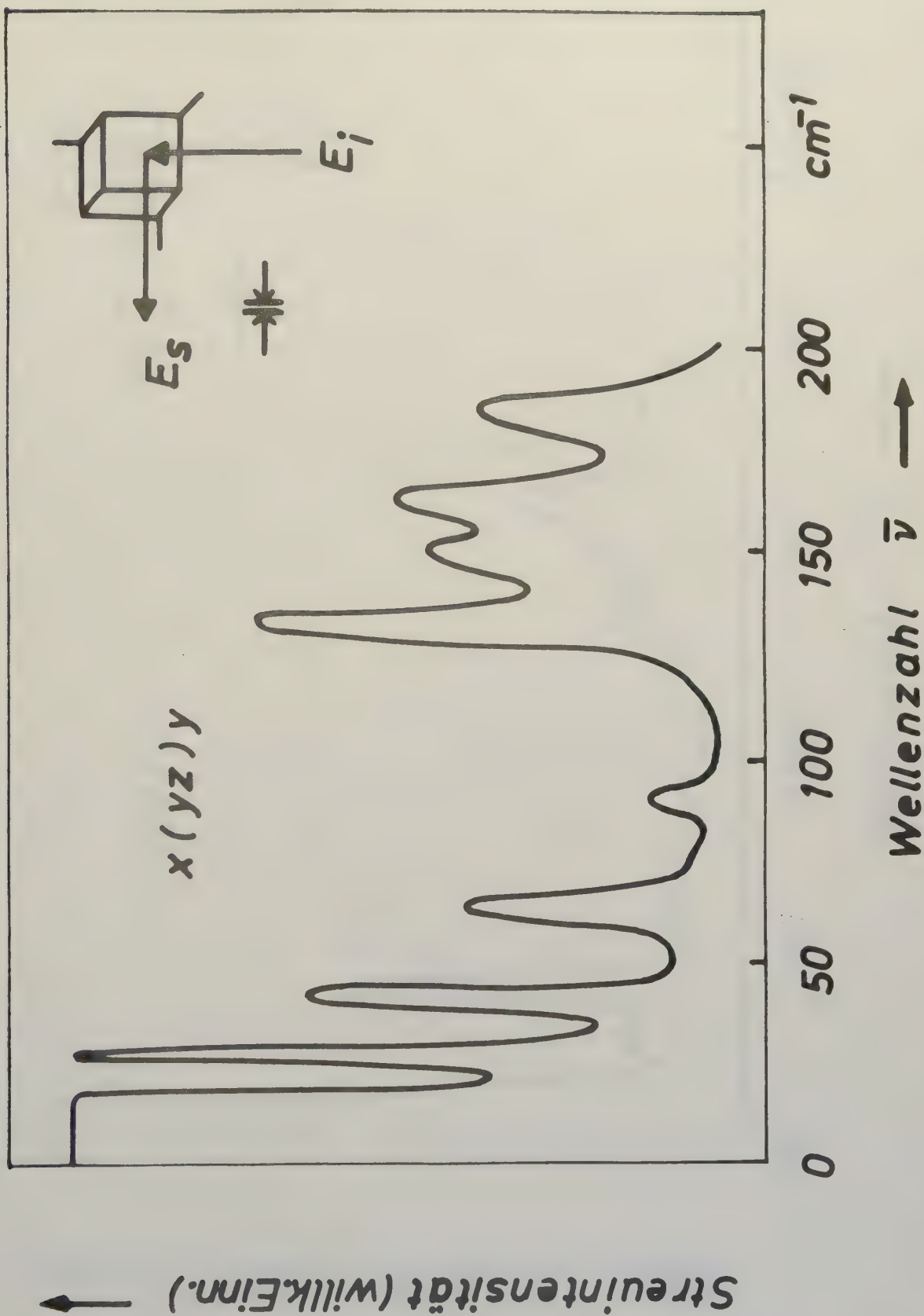
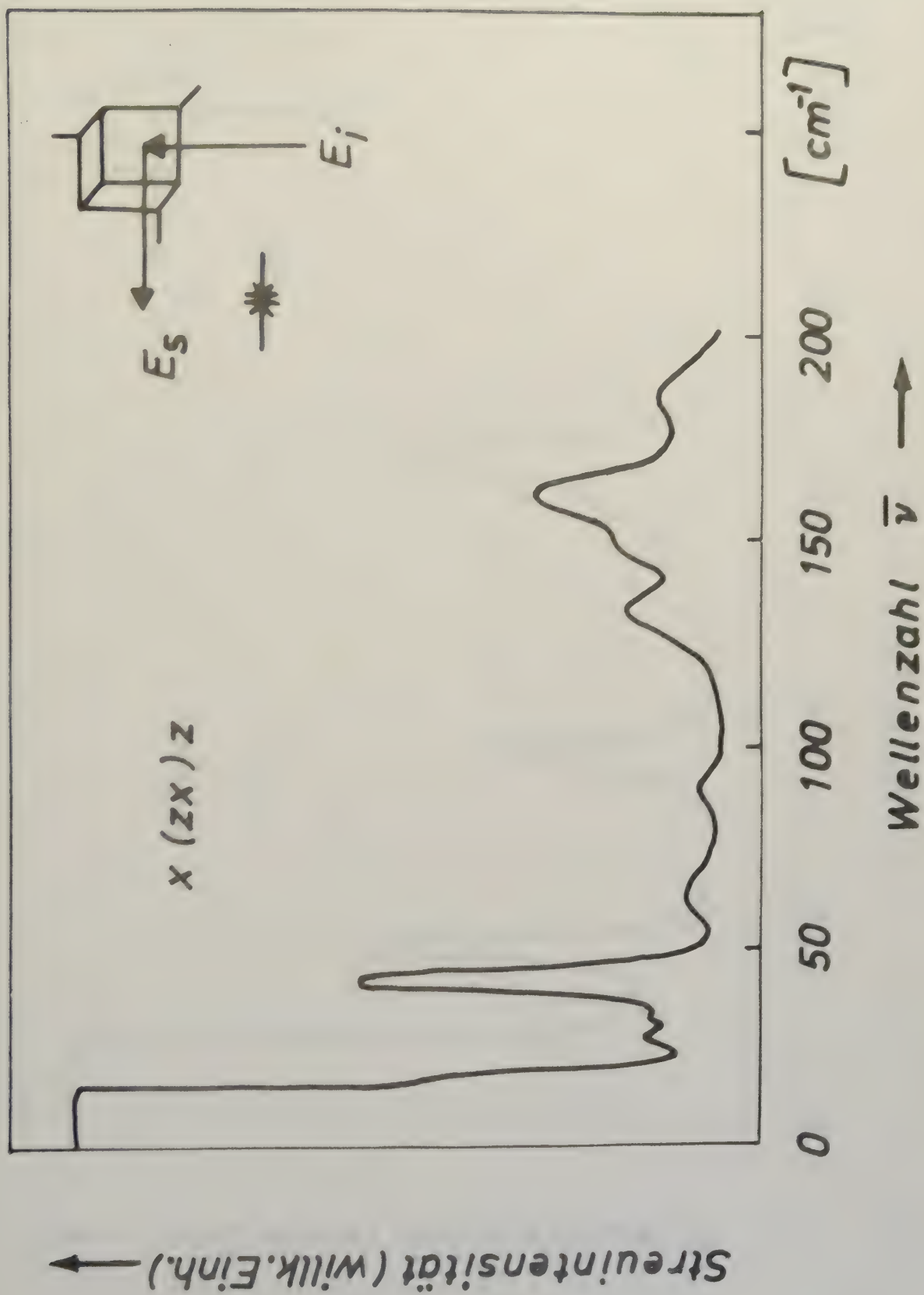


Bild 8





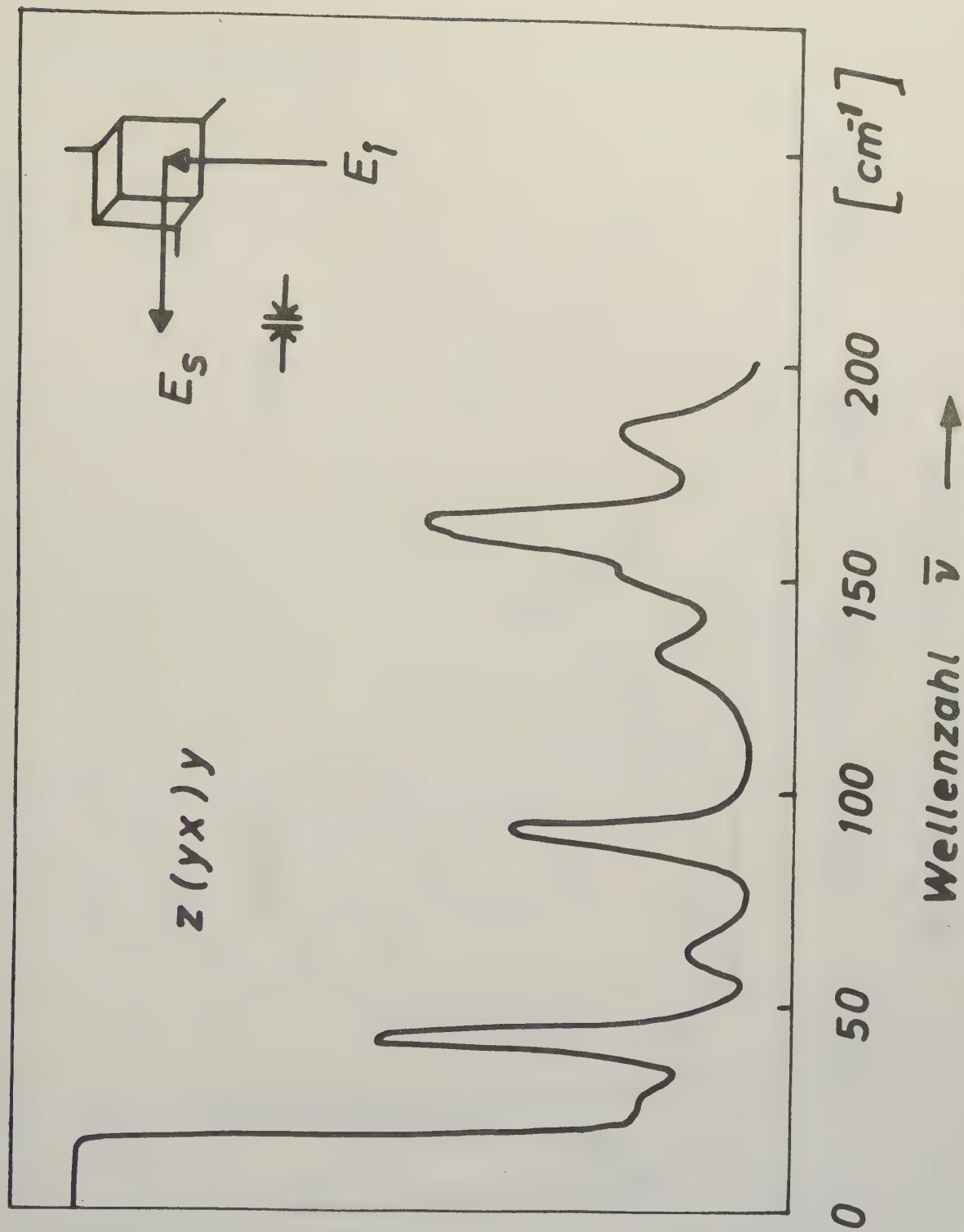
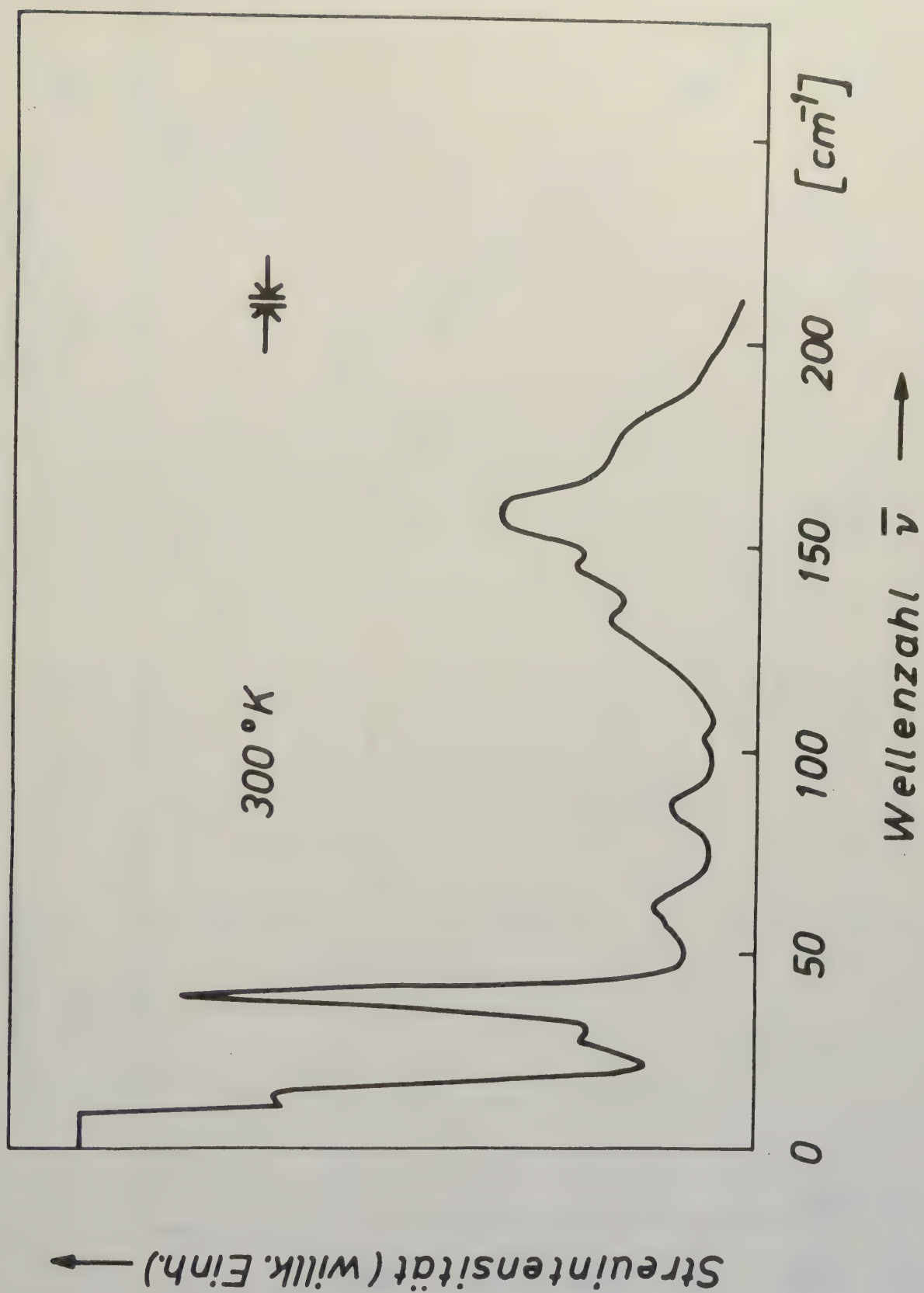
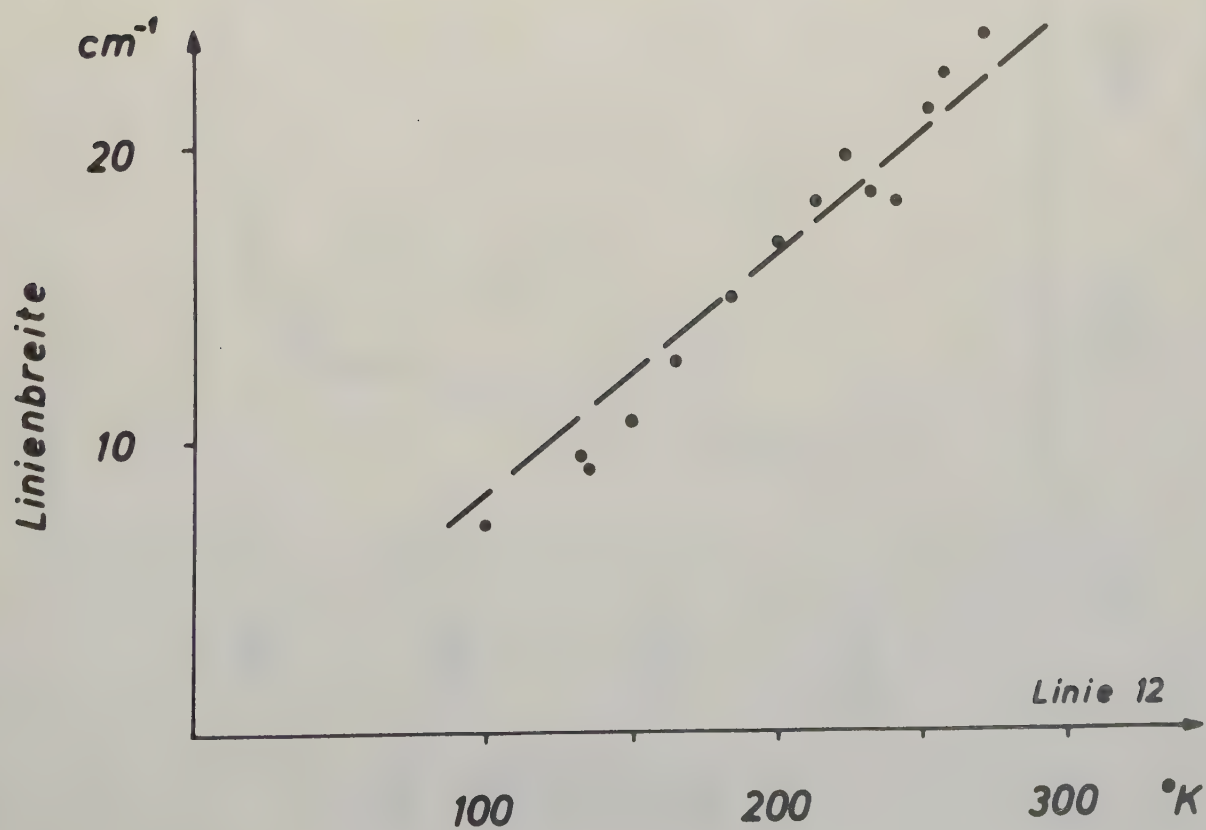
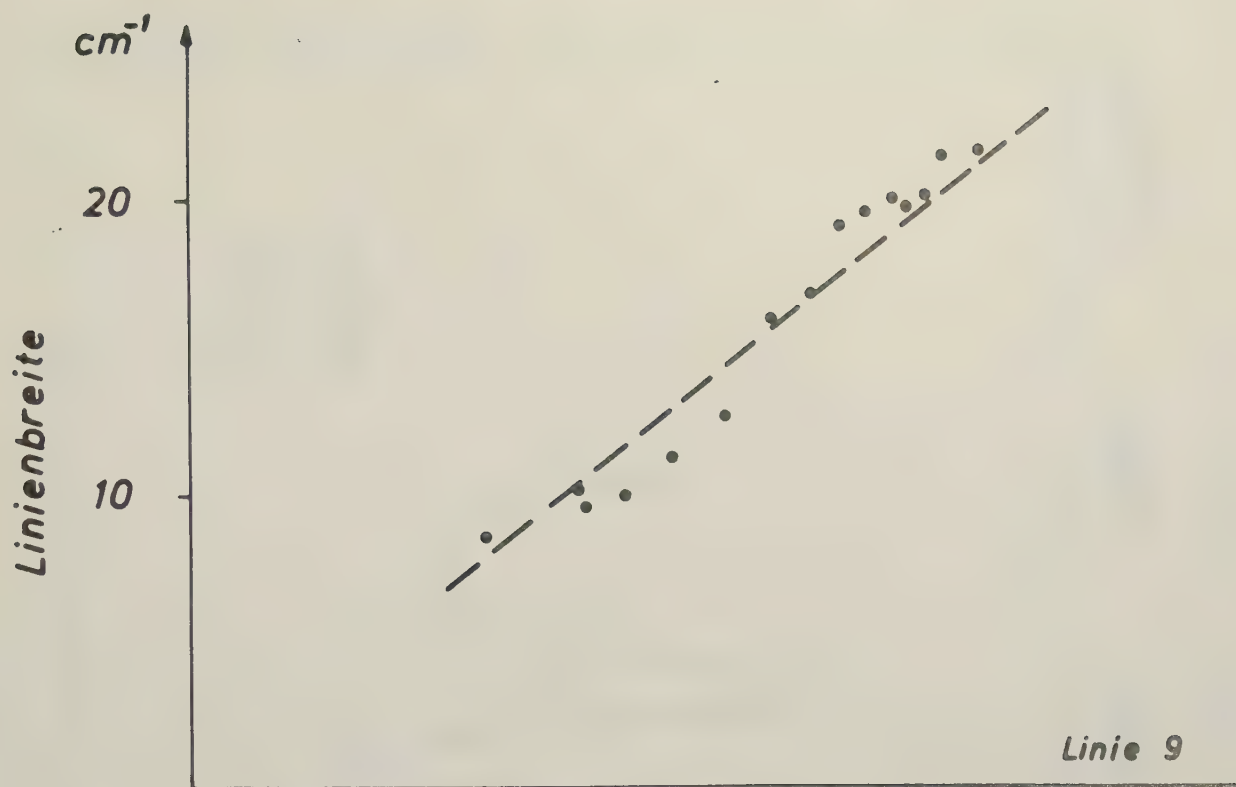
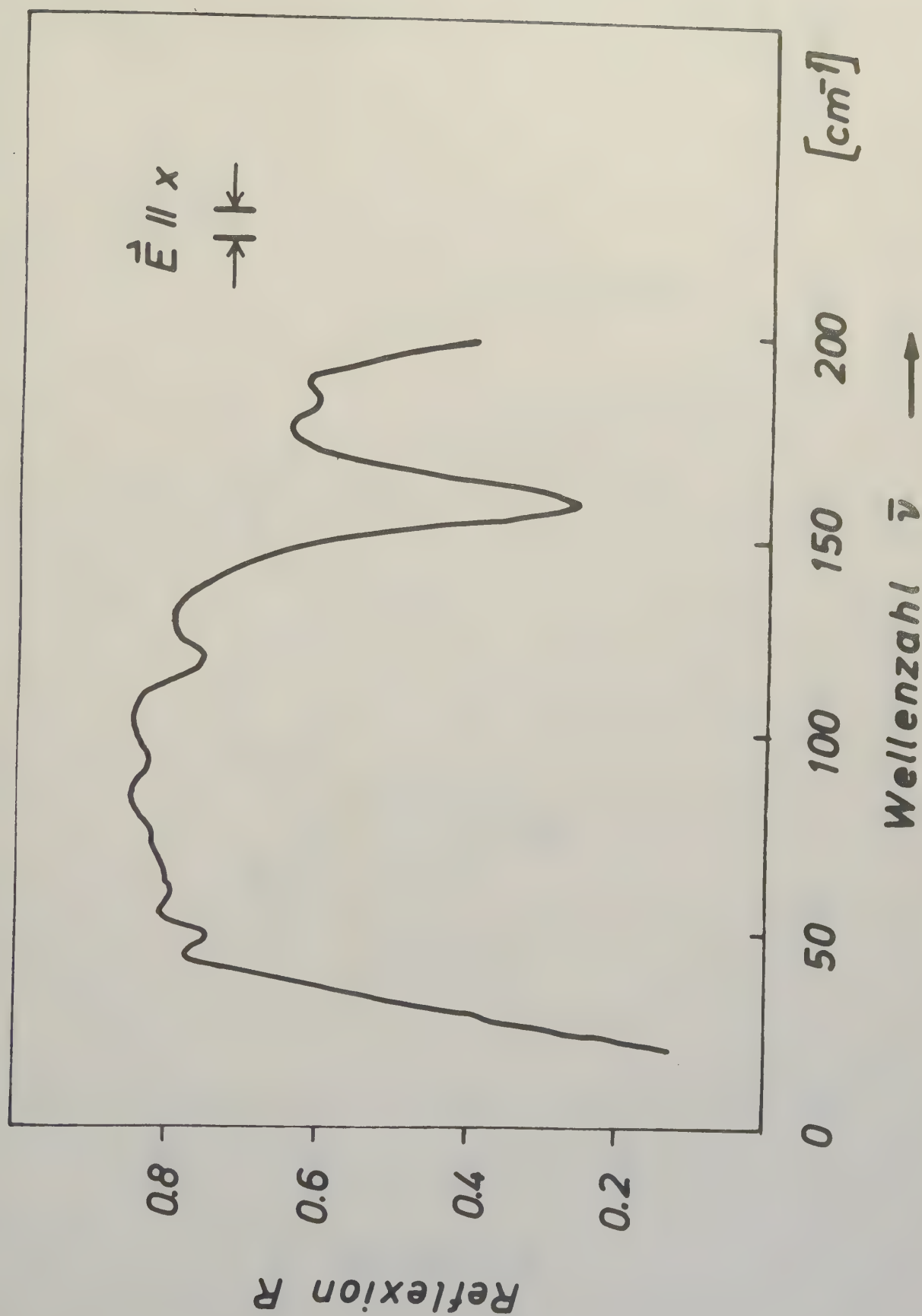
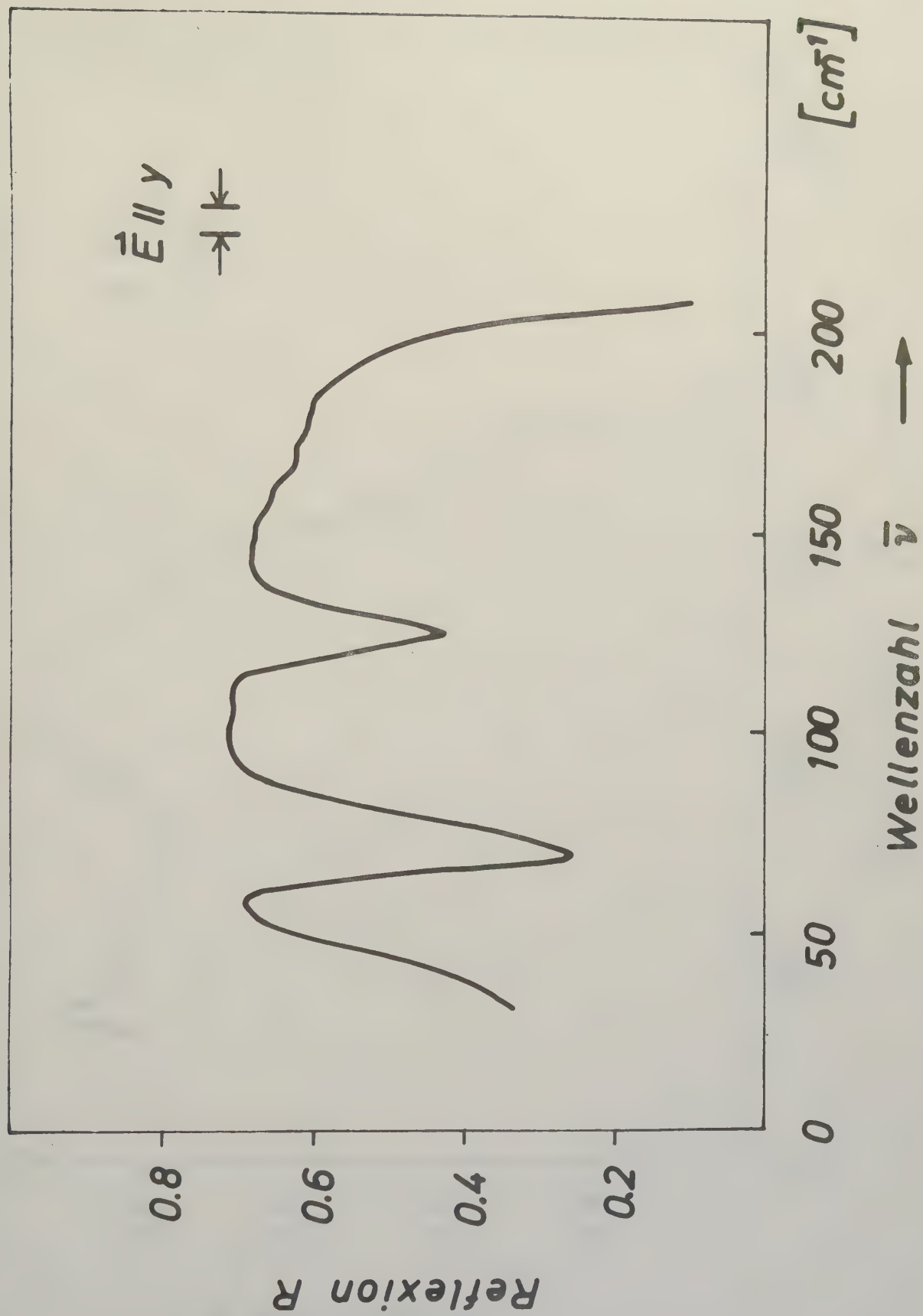


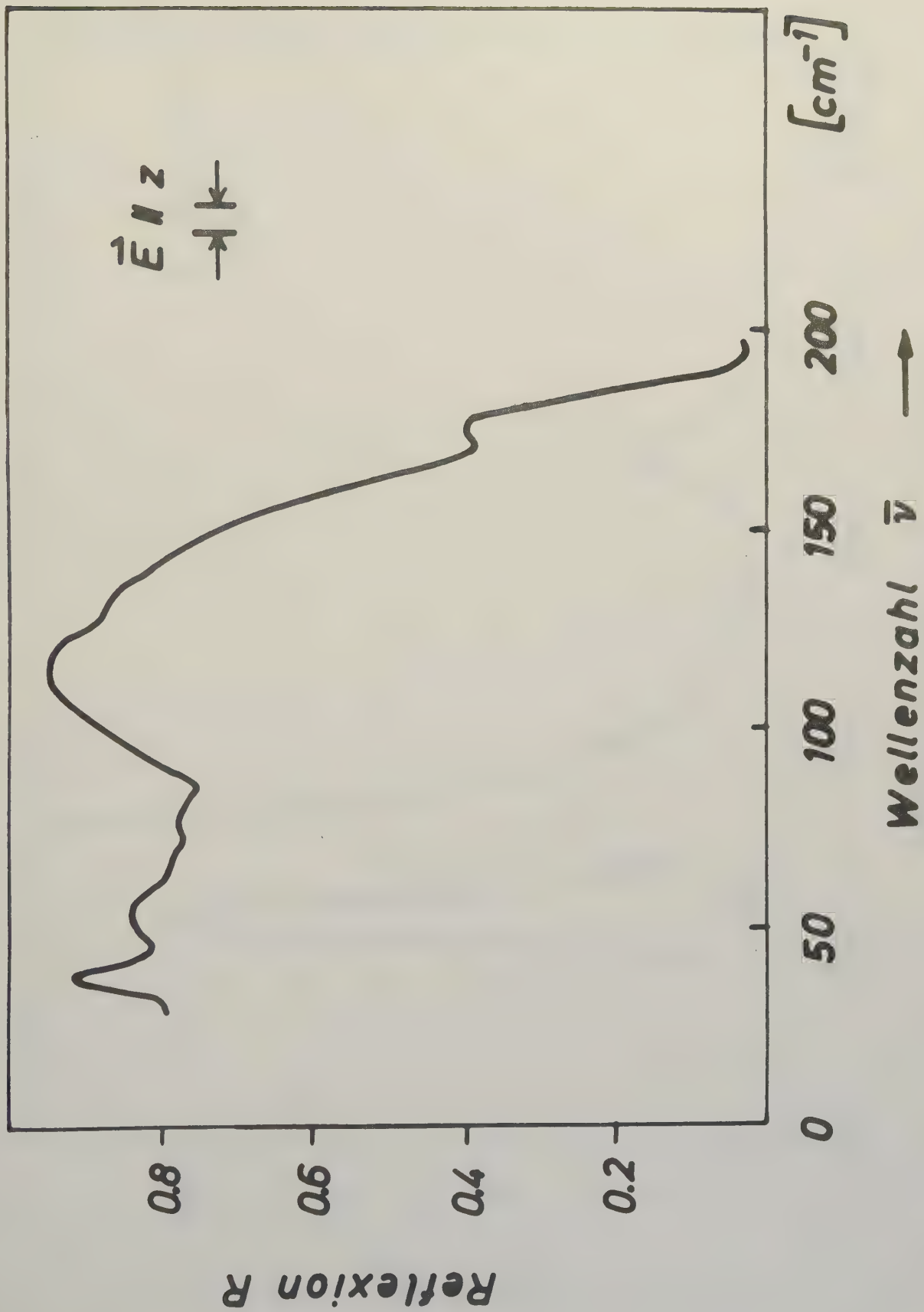
Bild 11

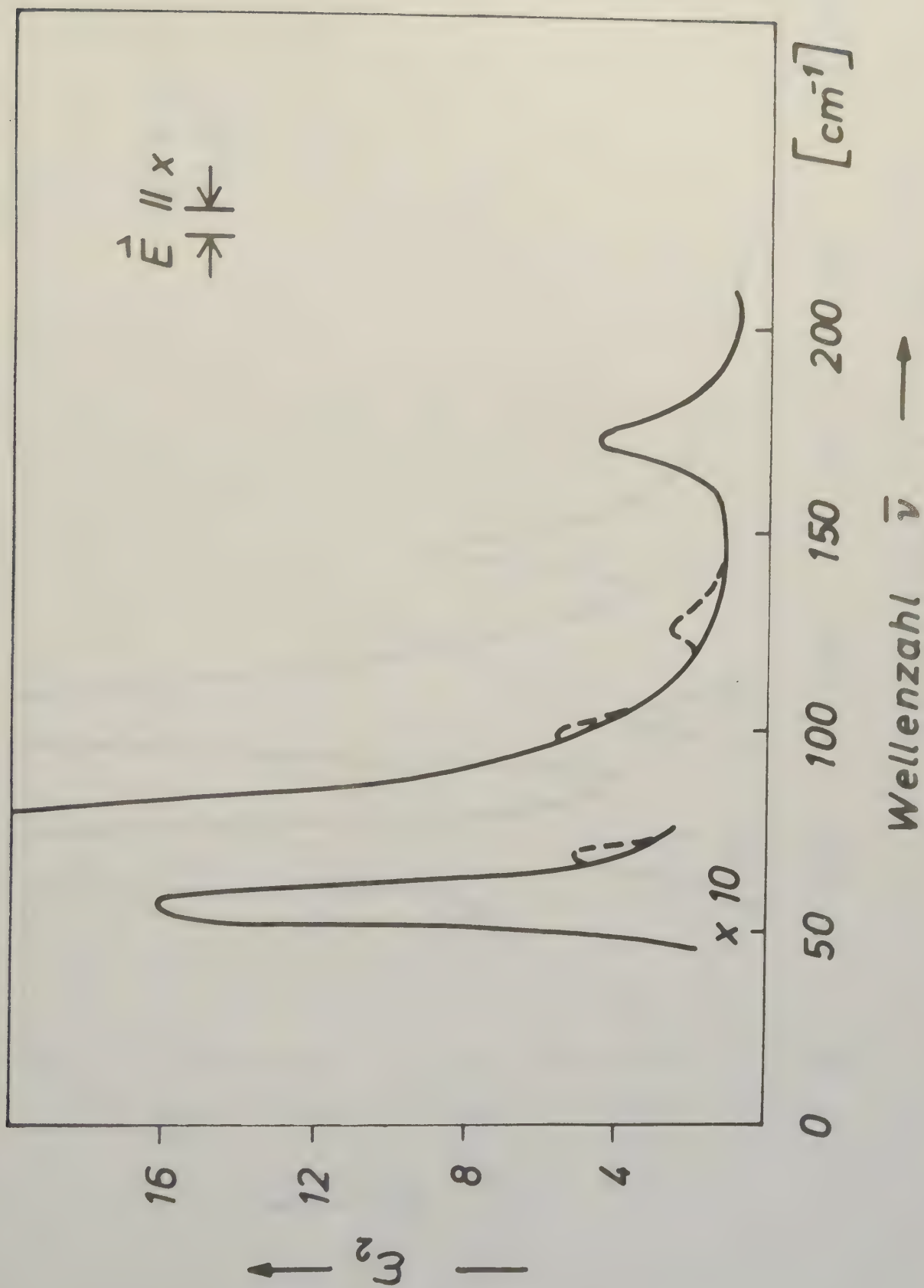


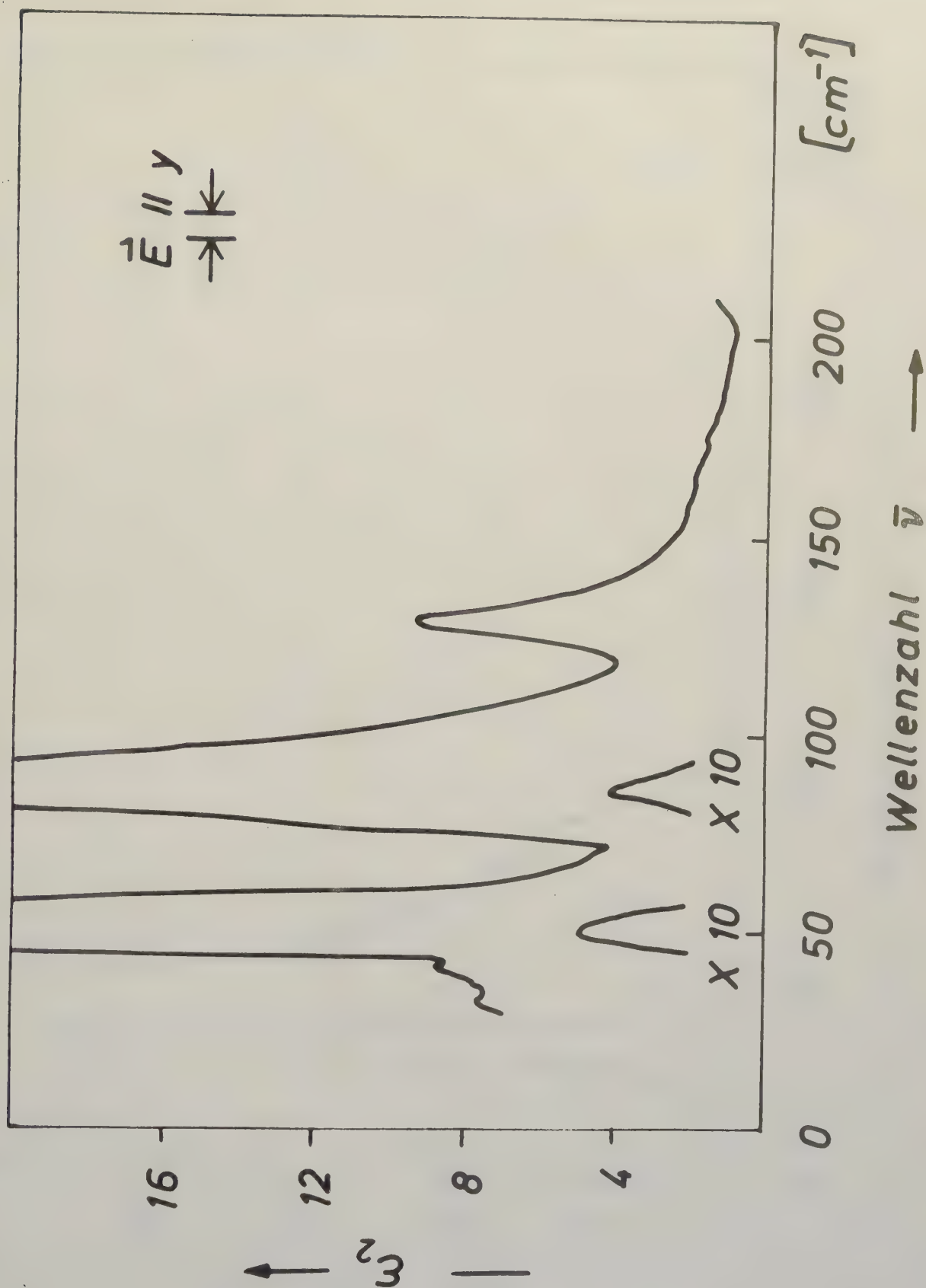


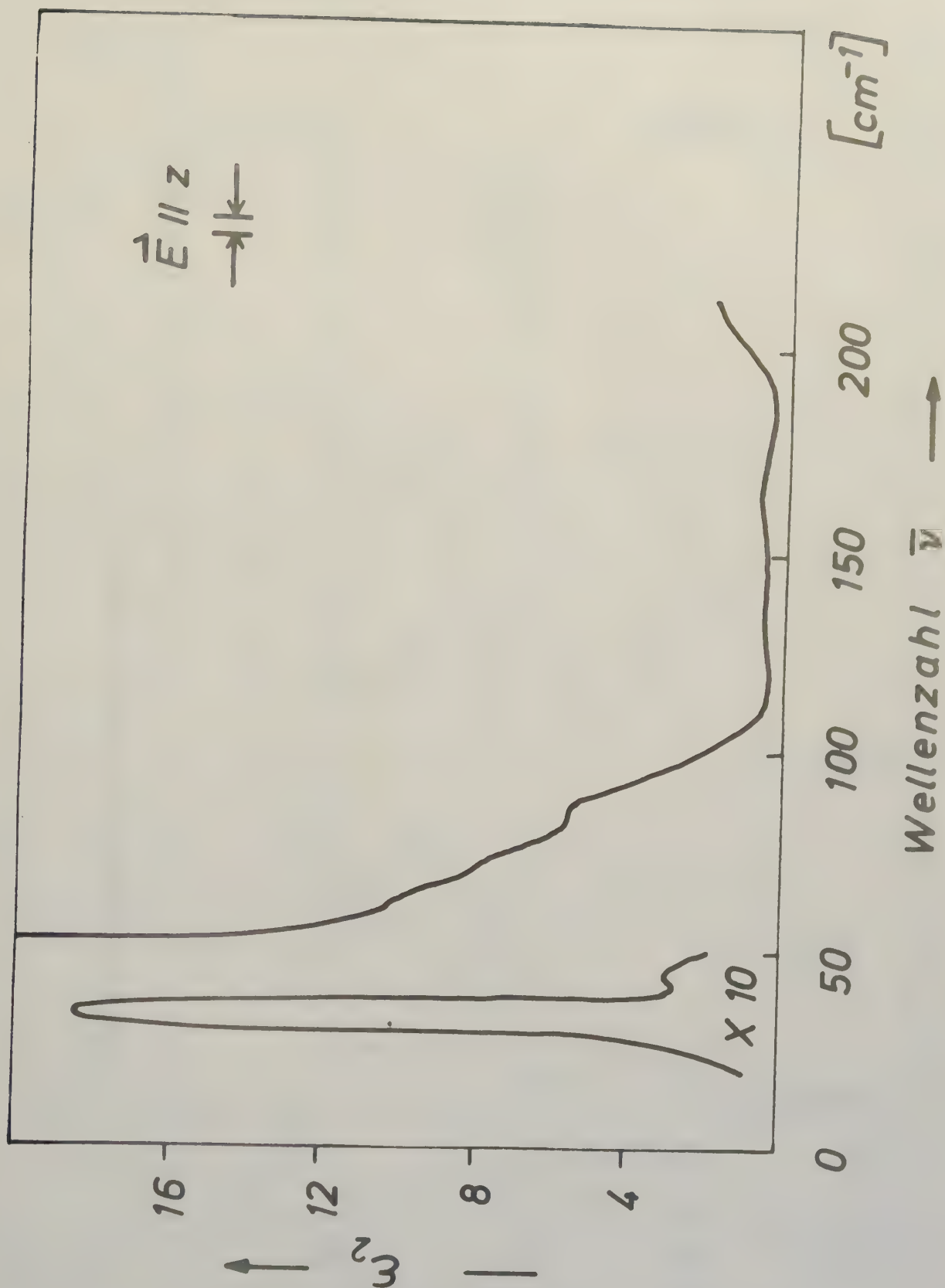


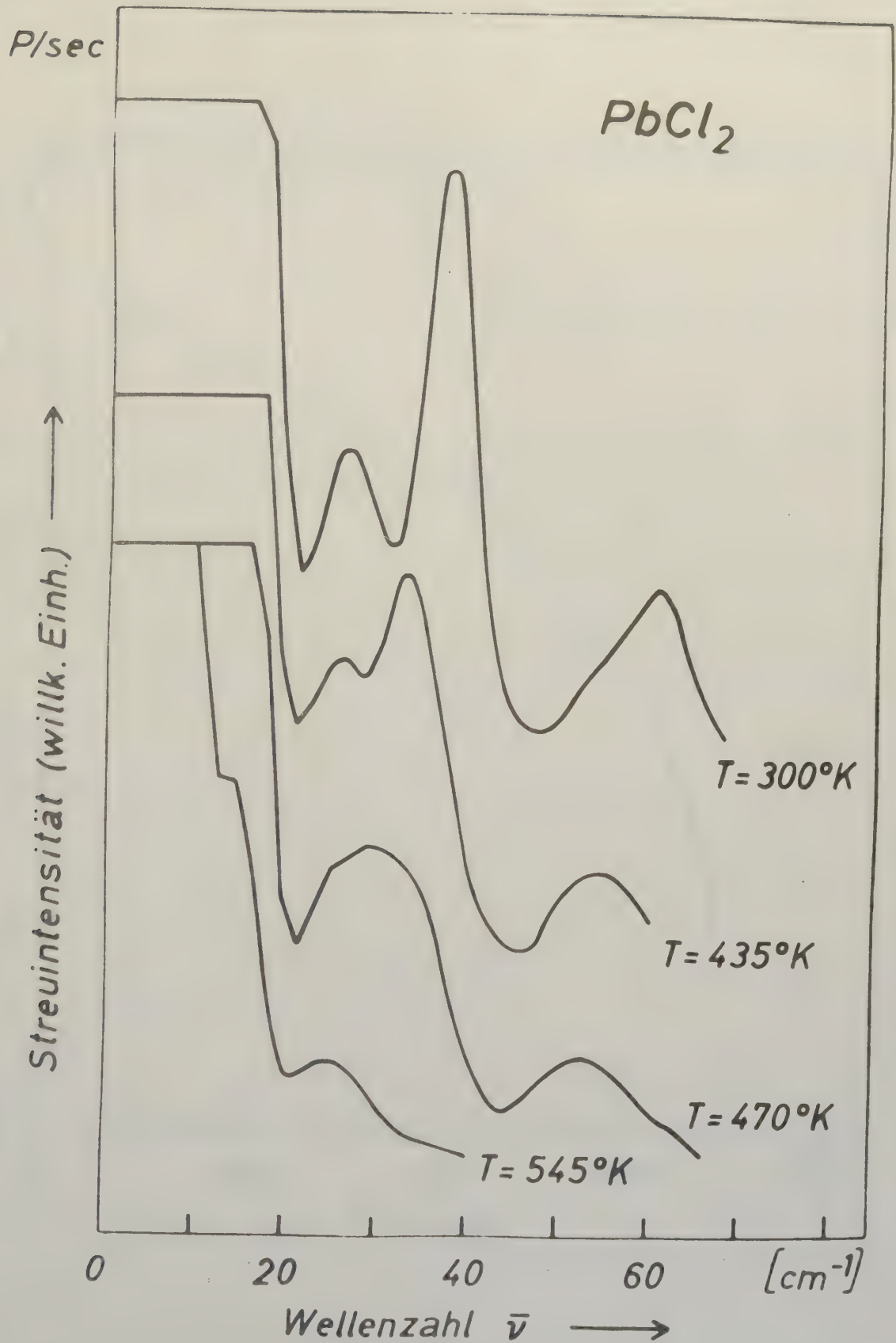


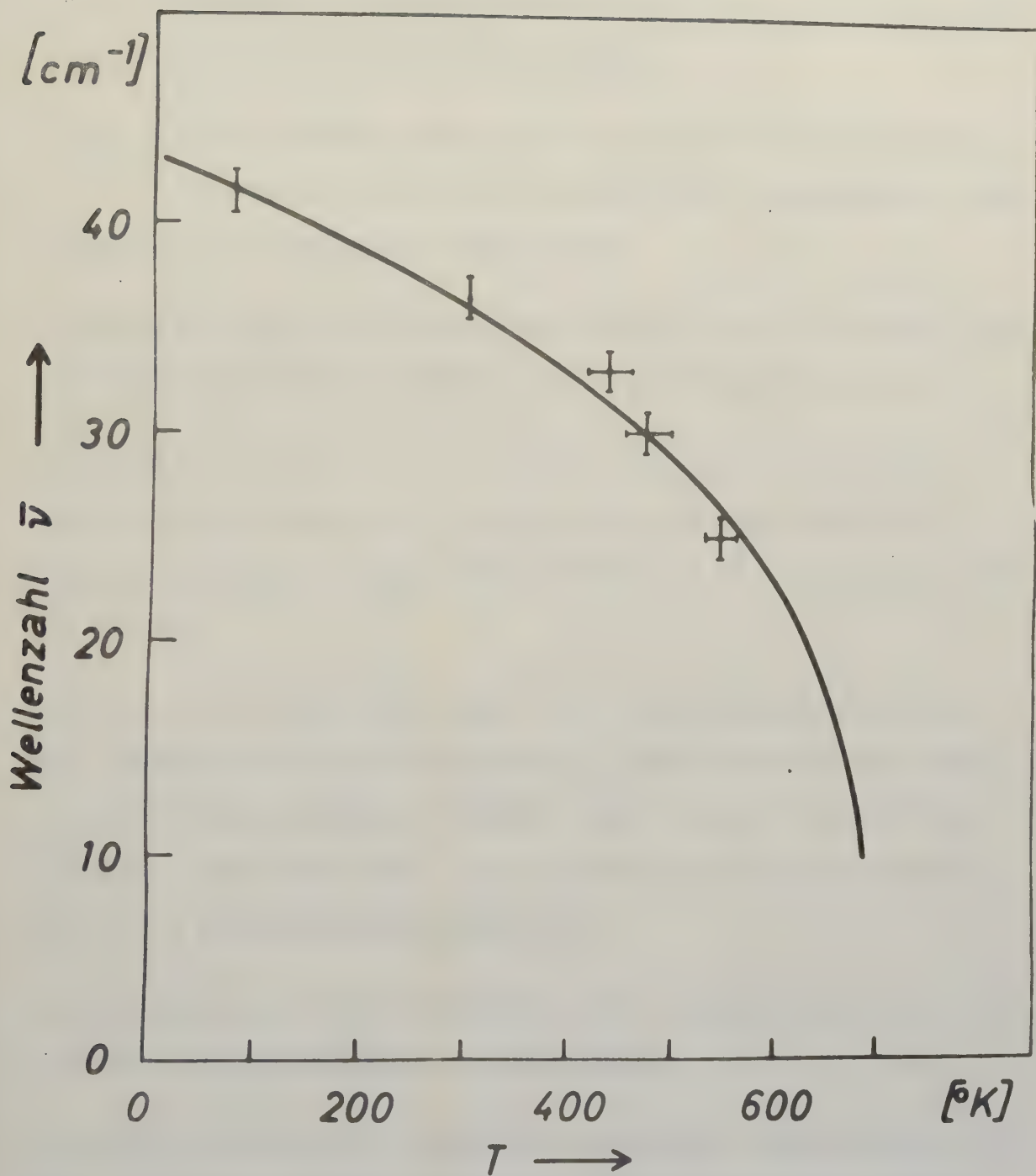












Herrn Professor H. J. Queisser und Herrn Professor J. Treusch möchte ich für ihre Unterstützung und ihr Interesse an dieser Arbeit danken.

Herrn Dipl.-Phys. R. Clasen überließ mir freundlicherweise eine Zahl von Bleichloridkristallen.

Hervorheben möchte ich die gute Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Phys. D. Stirn beim Aufbau der Ramanapparatur und einem Teil der folgenden Experimente.

Herrn Dipl.-Phys. J. Jäger danke ich für die Überlassung und Überweisung in der Handhabung des Fourierspektrometers.

Herrn Dr. H. Bartl habe ich für die Hilfe bei der Kristallidentifizierung, Herrn Dr. E. Mohler für die Überlassung der Spinners-Kronig-Programme sowie allgemeine Diskussionsbeiträge zu danken.

Die feinmechanische Werkstatt - hier seien stellvertretend Herr Meides und Herr Junk genannt -, die elektronische Werkstatt mit Herrn Scholten-Luchsen, Herr Sprater in der Glasbläserei sowie Herr Falk in der Kristallpräparation leisteten stets präzise technische Hilfe.

Frau Kurkova und Frau Diefenbach haben freundlicherweise die Zeichen- und Schreibarbeiten übernommen.

Die Arbeit wurde aus Mitteln der Fraunhofer Gesellschaft und des Sonderforschungsbereichs 65 Darmstadt-Frankfurt unterstützt.

Lebenslauf

Am 22. Januar 1945 wurde ich in Teplitz-Schönau im damaligen Sudetenland geboren. Meine Eltern sind der Diplomingenieur Ludwig Güttler und seine Ehefrau Edith, geborene Matuschka. Nach der Vertreibung zog die Familie zunächst nach Maroldsweisach in Bayern und 1950 nach Frankfurt.

Hier besuchte ich nach den vier Grundschuljahren das altsprachliche Lessing-Gymnasium, wo ich 1964 die Reifeprüfung ablegte. Danach begann ich das Studium der Physik an der hiesigen Johann Wolfgang Goethe-Universität, wo ich bei Herrn Professor H. J. Queisser die Diplomarbeit mit dem Thema "Photospannungsmessungen an Gold in Silizium" anfertigte. Die Dissertation wurde im Frühjahr 1969 begonnen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Behrens, Benz, Bilz, Dänzer, Franz, Hartmann, Martienssen, Mrowka, Müser, Pilkuhn, Queisser, Royen, Schopper, Süßmann, Wieland.

